

**ACTIVATED CARBON/POLYACENE MATERIAL COMPOSITE, ITS PRODUCTION,
ELECTRICAL DOUBLE-LAYER CAPACITOR AND ITS COMPOSITE PART**

Patent number: JP4288361
Publication date: 1992-10-13
Inventor: TABUCHI JUNJI; others: 03
Applicant: NEC CORP
Classification:
- international: C08L65/00; C01B31/08; H01G9/00; H01M4/02;
H01M4/60
- european:
Application number: JP19910081262 19910322
Priority number(s):

Abstract of JP4288361

PURPOSE: To obtain the title composite having an increased, capacity per unit volume and a reduced equivalent series resistance by thermally curing a mixture of activated carbon with a phenolic resin and heat-treating the mixture in a nonoxidizing atmosphere to form a product having a specified C/H molar ratio.

CONSTITUTION: A mixture of a powdary or fibrous activated carbon (e.g. activated phenolic carbon powder) with a particulate or powdary phenolic resin (e.g. powdary phenol/formaldehyde resin) is thermally cured and heat-treated in a nonoxidizing atmosphere to obtain the title composite which has an H/C molar ratio in the range of 0.01 to 0.2. An electric double-layer capacitor is obtained by using this composite as a polrizable electrode.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-288361

(43) 公開日 平成4年(1992)10月13日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 65/00	L N Y	8215-4 J		
C 0 1 B 31/08		Z 7003-4 G		
H 0 1 G 9/00	3 0 1	7924-5 E		
H 0 1 M 4/02		Z 8939-4 K		
4/60		8222-4 K		

審査請求 有 請求項の数31(全 26 頁)

(21) 出願番号	特願平3-81262	(71) 出願人	000004237 日本電気株式会社 東京都港区芝五丁目7番1号
(22) 出願日	平成3年(1991)3月22日	(72) 発明者	田淵 順次 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平2-72208	(72) 発明者	斉藤 貴之 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
(32) 優先日	平2(1990)3月23日	(72) 発明者	清水 ゆかり 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 館野 千恵子
(31) 優先権主張番号	特願平2-107431		
(32) 優先日	平2(1990)4月25日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	実願平2-98521		
(32) 優先日	平2(1990)9月21日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

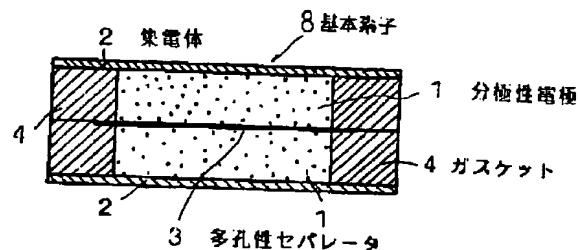
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 活性炭／ポリアセン系材料複合体とその製造方法、及び電気二重層コンデンサとその複合部品

(57) 【要約】

【目的】 単位体積当たりの容量密度を向上させた活性炭／ポリアセン系材料複合体を分極性電極に用いて小型で大容量の電気二重層コンデンサを製造する。

【構成】 構成炭素原子と構成水素原子のモル比が $0.01 \leq [H] / [C] \leq 0.2$ の範囲の活性炭／ポリアセン系材料複合体を分極性電極1として用いる。また、活性炭とフェノール樹脂のペーストをスクリーン印刷した後、熱硬化、熱処理することにより導電性基板上に一体化された活性炭／ポリアセン系材料複合体厚膜を形成し、これを分極性電極とする。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 活性炭粉末あるいは活性炭繊維と、ポリアセン系材料との複合体であって、該複合体を構成する炭素原子と水素原子のモル比 $[H] / [C]$ が、 $0.01 \leq [H] / [C] \leq 0.2$ の範囲にあることを特徴とする活性炭／ポリアセン系材料複合体。

【請求項2】 活性炭粉末あるいは活性炭繊維と粒状ないしは粉末状フェノール系樹脂との混合物を熱硬化せしめ、非酸化性雰囲気中で熱処理を行うことを特徴とする活性炭／ポリアセン系材料複合体の製造方法。

【請求項3】 活性炭粉末とポリアセン系材料との複合体で構成されたことを特徴とする活性炭／ポリアセン系材料複合体厚膜。

【請求項4】 活性炭粉末と粒状ないしは粉末状フェノール系樹脂を有機溶媒に溶解させた溶液の混合物を基板上に成膜し熱硬化する工程を少なくとも1回以上行い、次いで非酸化性雰囲気中で熱処理を行うことを特徴とする請求項3記載の活性炭／ポリアセン系材料複合体厚膜の製造方法。

【請求項5】 活性炭粉末と粒状ないしは粉末状フェノール系樹脂を有機溶媒に溶解させた溶液のペースト状混合物をスクリーン印刷法により基板上に成膜し熱硬化せしめ、次いで非酸化性雰囲気中で熱処理を行うことを特徴とする請求項4記載の活性炭／ポリアセン系材料複合体厚膜の製造方法。

【請求項6】 活性炭粉末と粒状ないしは粉末状フェノール系樹脂を有機溶媒に溶解させた溶液の混合液をスピンコーティング法により基板上に成膜し熱硬化せしめ、次いで非酸化性雰囲気中で熱処理を行うことを特徴とする請求項4記載の活性炭／ポリアセン系材料複合体厚膜の製造方法。

【請求項7】 請求項1に記載の活性炭／ポリアセン系材料複合体を分極性電極として用いたことを特徴とする電気二重層コンデンサ。

【請求項8】 請求項3記載の活性炭／ポリアセン系材料複合体厚膜を分極性電極として用いることを特徴とする電気二重層コンデンサ。

【請求項9】 請求項1記載の電解液を含浸させた一对の分極性電極を電子絶縁性でかつイオン透過性のセパレータを介して相対させたことを特徴とする請求項7または8記載の電気二重層コンデンサ。

【請求項10】 集電極材料として、導電性があり、かつ液体透過性のない緻密なカーボン材料またはカーボン含有ゴムまたはカーボン含有プラスチックを用いたことを特徴とする請求項7記載の電気二重層コンデンサ。

【請求項11】 分極性電極と集電極とが導電性接着剤を介して電気的に接続されてなることを特徴とする請求項10記載の電気二重層コンデンサ。

【請求項12】 分極性電極と集電極とが、分極性電極および／または集電極に形成された嵌合部位を嵌着する

2

ことにより電気的に接続されてなることを特徴とする請求項10記載の電気二重層コンデンサ。

【請求項13】 集電極材料がカーボン含有プラスチックまたはカーボン含有ゴムであり、分極性電極と集電極とが熱圧着により電気的に接続されてなることを特徴とする請求項10記載の電気二重層コンデンサ。

【請求項14】 請求項7記載の分極性電極を容器内に収容してなる電気二重層コンデンサであって、容器は熱可塑性樹脂を射出成型することにより作製し、かつ、集電極または集電極と分極性電極の一部が容器または容器蓋の一部として一体化されたことを特徴とする電気二重層コンデンサ。

【請求項15】 集電極、端子電極および接続導体のうちの少なくとも一つに、ホウ化物または炭化物または窒化物の導電性セラミックスを用いたことを特徴とする請求項7または8記載の電気二重層コンデンサ。

【請求項16】 ホウ化物として、 ZrB 、 CrB_2 、 HfB_2 、 MoB_2 、 ScB_2 、 TaB_2 、 TiB_2 、 VB_2 、 ZrB_2 、 CrB 、 Cr_2B 、 LaB_4 、 Mo_2B_3 、 NbB 、 TaB 、 VB 、 V_2B_3 、 W_2B_5 、 YB_4 および ZrB_2 のうちの1種以上を用いたことを特徴とする請求項15記載の電気二重層コンデンサ。

【請求項17】 炭化物として、 HfC 、 NbC 、 TaC 、 TiC 、 VC 、 ZrC 、 V_2C 、 Cr_2C_2 、 Co_2C 、 MoC 、 Mo_2C 、 WC および W_2C のうちの1種以上を用いたことを特徴とする請求項15記載の電気二重層コンデンサ。

【請求項18】 窒化物として、 CrN 、 LaN 、 NbN 、 TiN 、 VN 、 YN 、 ZrN 、 Nb_2N 、 TaN および Ta_2N のうちの1種以上を用いたことを特徴とする請求項15記載の電気二重層コンデンサ。

【請求項19】 投影断面が正方形または長方形を有し、外部端子取り出し用の切り欠き部が形成された上部開放の容器の凹部に分極性電極を収納して片側電極となし、該片側電極2個をセパレータを挟んで相対向させ、封止したことを特徴とする請求項7記載の電気二重層コンデンサ。

【請求項20】 外部端子取り出し用の切り欠き部は、容器の一辺の中心からずれて形成され、かつ2個の片側電極はセパレータを挟んで相対向させた時の外部端子の位置が投影断面上で重ならないように封止されている請求項19記載の電気二重層コンデンサ。

【請求項21】 2個の片側電極は、セパレータを挟んで相対向させた位置から、容器の投影断面が正方形である場合、相互に90度または180度または270度回転させた位置に、また容器の投影断面が長方形である場合、相互に180度回転させた位置に封止されている請求項19記載の電気二重層コンデンサ。

【請求項22】 分極性電極は導電性基板あるいは導電性シート上に形成され、該導電性基板あるいは導電性シ

3

ートは集電極として機能する請求項8記載の電気二重層コンデンサ。

【請求項23】 導電性基板の片面に分極性電極が形成された片側電極2組の間に、分極性電極を導電性基板あるいは導電性シートの両面に形成したものをセパレータを介して少なくとも1枚以上挟持してなり、少なくとも2組以上の電気二重層コンデンサを共通の集電極を介して直列接続したことを特徴とする請求項22記載の電気二重層コンデンサ。

【請求項24】 請求項22または23に記載の電気二重層コンデンサは、プラスチックまたはゴムで形成されたガスケットと導電性基板または導電性シートとを接合することにより封止されてなることを特徴とする電気二重層コンデンサ。

【請求項25】 請求項22記載の電気二重層コンデンサの製造方法であって、導電性基板あるいは導電性シート上に少なくとも1個以上の活性炭／ポリアセン系材料複合体厚膜よりなる分極性電極のパターンを形成し、該パターンと同じ箇所を切り抜いたガスケットと前記分極性電極のパターンが形成された導電性基板あるいは導電性シートとを接合封止したものの2組を、セパレータを介して分極性電極同士が対向するように配置し、次いでガスケット同士を接合封止した後に全体を切断することにより少なくとも1個以上の電気二重層コンデンサを得ることを特徴とする電気二重層コンデンサの製造方法。

【請求項26】 分極性電極は耐酸化性のある金属基板上に形成され、一對の該金属基板上の分極性電極がセパレータを介して対向すると共に、ガスケットを介して前記金属基板の周辺部がかしめ封止されてなることを特徴とする請求項22記載の電気二重層コンデンサ。

【請求項27】 請求項26記載の電気二重層コンデンサの製造方法であって、耐酸化性のある金属基板上に、スクリーン印刷法により少なくとも1個以上の分極性電極となるパターンを活性炭粉末と熱硬化性樹脂溶液との混合物で形成し、一度に熱硬化および熱処理することにより複数の分極性電極を形成した後、該パターンにかしめ封止する部分を同心円状にとった大きさに前記金属基板を打ち抜き、セパレータを介して一對の分極性電極を対向させ、ガスケットを介して金属基板の周辺部をかしめ封止することを特徴とする電気二重層コンデンサの製造方法。

【請求項28】 水溶液系電解質を電解質溶液として用いた電気二重層コンデンサであって、過電圧を印加した時に放出される発生ガス同士が水になる反応を触媒する白金族の触媒よりなる触媒栓を安全装置として設けたことを特徴とする請求項7～27のいずれかに記載の電気二重層コンデンサ。

【請求項29】 水溶液系電解質を電解質溶液として用いた電気二重層コンデンサであって、過電圧を印加した時に放出される発生ガスおよび電解質溶液の排出用の安

4

全弁を安全装置として設けたことを特徴とする請求項7～27のいずれかに記載の電気二重層コンデンサ。

【請求項30】 水溶液系または有機溶媒系電解質を電解質溶液として用いた電気二重層コンデンサであって、過電圧を印加した時に放出される発生ガスをイオン化させて水にする補助電極を安全装置として設けたことを特徴とする請求項7～27のいずれかに記載の電気二重層コンデンサ。

【請求項31】 請求項7～30のいずれかに記載の水溶液系電気二重層コンデンサと鉛蓄電池とが同一電槽内に封入され、かつ電氣的に並列接続されてなることを特徴とする鉛蓄電池と電気二重層コンデンサとの複合部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電気二重層コンデンサあるいは電池に用いられる電極材料とその製造方法、及び該材料を用いた電気二重層コンデンサと該コンデンサとの複合部品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 一般的な電気二重層コンデンサの素子（以下、基本素子と称す。）は、図1にその概略を示すように、電解質溶液を含浸させた一對の分極性電極1を電子絶縁性でかつイオン透過性の多孔性セパレータ3を介して配置し、これを電子伝導性でかつイオン不透過性の集電体2および形状保持のためのガスケット4により封止した構造になっている。電気二重層コンデンサは、基本素子の使用最高電圧が電解質溶液の電気分解電圧であるため、使用電圧に応じて基本素子を一枚以上積層したもののよりなる。ところで、電気二重層コンデンサは小型で大容量のコンデンサとして、マイコン・メモリ等のバックアップや瞬時の大電流供給用補助電源などに広く用いられている。そのため、マイコン等を組み込んだ装置やシステムの小型化・低価格化に伴い、そこに用いられる電気二重層コンデンサも小型・低価格で、かつ、瞬時に大電流を流せるよう等価直列抵抗の小さな電気二重層コンデンサが強く望まれている。この電気二重層コンデンサの小型・低価格化を実現するためには、単位体積あたりの電気二重層容量を増加させ、電気二重層コンデンサの製造工程を簡略化することが非常に重要となっている。また、等価直列抵抗を小さくするために、電気二重層コンデンサを構成する材料の固有抵抗を下げることも重要である。

【0003】 従来、電気二重層コンデンサの分極性電極としては、活性炭粉末もしくは活性炭繊維が用いられてきた。しかしながら、これらの電極材料はかさ密度が小さく、1つのセル内に充填できる量は小さなものとなっていた。また、これら活性炭粉末、活性炭繊維は、分極性電極として用いた場合、活性炭粉末同士、または活性炭繊維同士の接触抵抗が大きいいため、電気二重層コンデ

5

ンサの等価直列抵抗が大きくなるといった欠点があった。一方、ポリアセン系材料は、特開昭58-136649号公報に示されるように、熱硬化性樹脂を非酸化性雰囲気中で熱処理することにより得られる有用な材料である。このポリアセン系材料はイオンをドーブすることができるため、電池の活物質となり、実際に電池が開発されている。

【0004】近年、電子部品の小型化が強く要求されており、電気二重層コンデンサの小型化を図るためには、電極材料の充填密度を向上させることと、単位重量当たりの容量が大きき材料を開発する必要がある。このため活性炭を導電性物質で結合する方法等が考えられてきた。例えば、特開昭63-226019号公報に示されるように、活性炭粉末あるいは活性炭繊維とフェノール樹脂の混合物を炭化せしめる方法等があった。ところがフェノール樹脂を完全に炭化せしめるとカーボンとなるため、活性炭の結合材料としてしか働かず、電極材料のうち活性炭以外のカーボン部は電極として容量発生に寄与しないものであった。また特開昭63-226019号公報に示されたフェノール樹脂は従来のレゾール型フェノール樹脂であり、大型の活性炭含有のフェノール樹脂の熱硬化物を得るには不適当なものであった。ところが、特公昭62-30211号公報に示された粒状ないし粉末状フェノール・ホルムアルデヒド系樹脂は従来のレゾール型フェノール樹脂に比較して重合度が大きく、大型の活性炭含有のフェノール樹脂の熱硬化物を得るのに適した原料である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、電気二重層コンデンサの分極性材料にはいくつかの容量向上を目指した発明がなされてきた。しかしながら、ポリアセン系材料だけでは比表面積を大きくするには限界があり、電池特性としてはイオンのドーブ・脱ドーブを伴うため、電池の内部抵抗が電気二重層コンデンサに比べて大きくなるといった問題があった。また活性炭をカーボンで結合せしめると、カーボン部が電極として有効に働かないという問題があった。本発明は以上述べたような従来の問題点を解決するためになされたもので、小型で体積当たりの容量が大きく、等価直列抵抗の低減化された電気二重層コンデンサの電極材料を提供すると共に、該電極材料を用いた電気二重層コンデンサならびに複合部品を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の第1は、活性炭粉末あるいは活性炭繊維と、ポリアセン系材料との複合体であって、該複合体を構成する炭素原子と水素原子のモル比 $[H]/[C]$ が、 $0.01 \leq [H]/[C] \leq 0.2$ の範囲にあることを特徴とする活性炭／ポリアセン系材料複合体である。本発明の第2は、活性炭粉末あるいは活性炭繊維と粒状ないしは粉末状フェノール系樹

6

脂との混合物を熱硬化せしめ、非酸化性雰囲気中で熱処理を行うことを特徴とする活性炭／ポリアセン系材料複合体の製造方法である。本発明による活性炭／ポリアセン系材料複合体は、電気二重層コンデンサの分極性電極として用いた場合、活性炭の電気二重層容量を利用するため急速な充放電ができ、しかもポリアセン系材料を用いるため活性炭材料の充填密度を向上させることができるとともに、さらにポリアセン系材料の部分が一部容量をもつ。このため、小型で大容量な電気二重層コンデンサの分極性電極が提供される。本発明において、 $[H]/[C]$ の値が0.01未満であると、活性炭／ポリアセン全体がカーボン化してしまい、複合体中のポリアセン部分が容量に対して有効に働かなくなる。また、 $[H]/[C]$ の値が0.2を越えると、フェノール樹脂が完全にポリアセンとなっていないため導電性が低く、複合体中のポリアセン部分が容量に対して有効に働かなくなる。

【0007】本発明の第3は、活性炭粉末とポリアセン系材料との複合体で構成されたことを特徴とする活性炭／ポリアセン系材料複合体厚膜である。本発明の第4は、活性炭粉末と粒状ないしは粉末状フェノール系樹脂を有機溶媒に溶解させた溶液の混合物を基板上に成膜し熱硬化する工程を少なくとも1回以上行い、次いで非酸化性雰囲気中で熱処理を行うことを特徴とする上記第3の発明に記載した活性炭／ポリアセン系材料複合体厚膜の製造方法である。本発明の第5は、活性炭粉末と粒状ないしは粉末状フェノール系樹脂を有機溶媒に溶解させた溶液のペースト状混合物をスクリーン印刷法により基板上に成膜し熱硬化せしめ、次いで非酸化性雰囲気中で熱処理を行うことを特徴とする上記第4の発明に記載した活性炭／ポリアセン系材料複合体厚膜の製造方法である。

【0008】上記第3～6の発明は、ブロック状複合体の場合、厚さを1～2mm以下に成型することが困難なため小型化が難しく、また集電極の接続方法としては、機械的な嵌合加工か、あるいは接着剤によるため、接触抵抗が大きいという事情を考慮してなされたものである。本発明のような手段を備えると、活性炭／ポリアセン系材料複合体を非常に薄く形成することができるので、電気二重層コンデンサの電極材料として用いると、小型化、薄型化が可能である。さらに第4～6の発明の方法によれば、成膜と熱硬化の工程を繰り返して膜厚を変えることにより、電気二重層コンデンサの電極材料として用いた時のコンデンサの容量を容易に制御することができる。

7

【0009】本発明の第7は、上記第1の発明に記載した活性炭／ポリアセン系材料複合体を分極性電極として用いたことを特徴とする電気二重層コンデンサである。本発明の第8は、上記第3の発明に記載した活性炭／ポリアセン系材料複合体厚膜を分極性電極として用いることを特徴とする電気二重層コンデンサである。

【0010】本発明の第9は、上記第1の発明に記載した、電解液を含浸させた一対の分極性電極を電子絶縁性でかつイオン透過性のセパレータを介して相対させたことを特徴とする上記第7または第8の発明に記載した電気二重層コンデンサである。上記第9の発明による電気二重層コンデンサにおいては、分極性電極として用いる活性炭／ポリアセン系複合材料は、活性炭の充填密度が高く、電子伝導性がある結着剤が電気二重層容量を持つため、従来の分極性電極に比べて単位体積あたりの電気二重層容量が大きく、固有抵抗が小さい。また、固形状であるため、分極性電極の挿入工程が簡略化され、電気二重層コンデンサの低価格化が実現できる。さらに、セパレータを有して分極性電極間の距離を短くしている

ので、等価直列抵抗を小さくすることができる。

【0011】本発明の第10は、集電極材料として、導電性があり、かつ液体透過性のない緻密なカーボン材料またはカーボン含有ゴムまたはカーボン含有プラスチックを用いたことを特徴とする上記第7の発明に記載した電気二重層コンデンサである。本発明の第11は、分極性電極と集電極とが導電性接着剤を介して電気的に接続されてなることを特徴とする上記第10の発明に記載した電気二重層コンデンサである。本発明の第12は、分極性電極と集電極とが、分極性電極および／または集電極に形成された嵌合部位を嵌着することにより電気的に接続されてなることを特徴とする上記第10の発明に記載した電気二重層コンデンサである。本発明の第13は、集電極材料がカーボン含有プラスチックまたはカーボン含有ゴムであり、分極性電極と集電極とが熱圧着により電気的に接続されてなることを特徴とする上記第10の発明に記載した電気二重層コンデンサである。上記第10～13の発明による電気二重層コンデンサは、集電極として安価で導電性があり、耐腐蝕性があるカーボン材料を用いているので、等価直列抵抗を低減させ、製造工程を簡素化できる大容量の電気二重層コンデンサと

することができる。

【0012】本発明の第14は、上記第7の発明に記載した分極性電極を容器内に収容してなる電気二重層コンデンサであって、容器は熱可塑性樹脂を射出成型することにより作製し、かつ、集電極または集電極と分極性電極の一部が容器または容器蓋の一部として一体化されたことを特徴とする電気二重層コンデンサである。上記第14の発明によれば、大量生産が可能で、かつ液漏れの可能性が低減化された大容量の電気二重層コンデンサと

8

【0013】本発明の第15は、集電体、端子電極および接続導体のうちの少なくとも一つに、ホウ化物または炭化物または窒化物の導電性セラミックスを用いたことを特徴とする上記第7または第8の発明に記載した電気二重層コンデンサである。本発明の第16は、ホウ化物として、 ZrB 、 CrB_2 、 HfB_2 、 MoB_2 、 ScB_2 、 TaB_2 、 TiB_2 、 VB_2 、 ZrB_3 、 CrB 、 Cr_3B 、 LaB_4 、 Mo_2B_5 、 NbB 、 TaB 、 VB 、 V_3B_2 、 W_3B_5 、 YB_4 および ZrB_{12} のうちの1種以上を用いたことを特徴とする上記第15の発明に記載した電気二重層コンデンサである。本発明の第17は、炭化物として、 HfC 、 NbC 、 TaC 、 TiC 、 VC 、 ZrC 、 V_2C 、 Cr_3C_2 、 Co_2C 、 MoC 、 Mo_2C 、 WC および W_2C のうちの1種以上を用いたことを特徴とする上記第15の発明に記載した電気二重層コンデンサである。本発明の第18は、窒化物として、 CrN 、 LaN 、 NbN 、 TiN 、 VN 、 YN 、 ZrN 、 Nb_2N 、 TaN および Ta_2N のうちの1種以上を用いたことを特徴とする上記第15の発明に記載した電気二重層コンデンサである。

【0014】電気二重層コンデンサはメモリのバックアップ用補助電源やモータ駆動時の瞬時大電流供給用補助電源などとして使われている。特に静電容量が10F以上であるような大容量の電気二重層コンデンサは、瞬時大電流供給用として使用されることが多い。そのため、電気二重層コンデンサの等価直列抵抗は極力小さくする必要がある。活性炭／ポリアセン系材料複合体を分極性電極に用いた電気二重層コンデンサの等価直列抵抗は、分極性電極、集電体、接続導体、端子電極および電解液の抵抗と接触抵抗とからなり、それぞれがほぼ均等の割合で占めている。当初、集電体、端子電極および接続導体には、電気伝導性があり、耐薬品性に優れ加工の容易な炭素材料が用いられていた。しかし、炭素材料は、電気伝導性はあるものの、金属に比べてかなり劣り、機械的強度もそれほど強くないという欠点を有する。ところが、近年、ホウ化物、炭化物、窒化物などのセラミックスで、耐薬品性があり、比抵抗で $0.1m\Omega \cdot cm$ 以下と電気伝導性に優れ、曲げ強度が $300MPa$ (JIS R-1601)以上と機械的強度が高く、精密加工も可能という材料が開発された。その例としては、例えば電気化学工業株式会社より商品化されている商品名デンカハーキュロイが挙げられる (Fine Ceramics Report 18, No.7, pp264-267, 1990)。これら、ホウ化物、炭化物、窒化物等の導電性セラミックスは以前より知られていたが、難焼結性であるため、製造には困難を要していた。しかし、低価格で製造でき、かつ放電加工による精密加工の可能なものが開発されたことにより、電気二重層コンデンサの集電体、端子電極および接続導体の材料として用いることができる。このような事情から、上記第15～18の発明では、等価直列抵抗が小さく、

9

耐衝撃特性および量産性に優れた電気二重層コンデンサが提供される。

【0015】本発明の第19は、投影断面が正方形または長方形を有し、外部端子取り出し用の切り欠き部が形成された上部開放の容器の凹部に分極性電極を収納して片側電極となし、該片側電極2個をセパレータを挟んで相対向させ、封止したことを特徴とする上記第7の発明に記載した電気二重層コンデンサである。本発明の第20は、外部端子取り出し用の切り欠き部は、容器の一辺の中心からずれて形成され、かつ2個の片側電極はセパレータを挟んで相対向させた時の外部端子の位置が投影断面上で重ならないように封止されている上記第19の発明に記載した電気二重層コンデンサである。本発明の第21は、2個の片側電極は、セパレータを挟んで相対向させた位置から、容器の投影断面が正方形である場合、相互に90度または180度または270度回転させた位置に、また容器の投影断面が長方形である場合、相互に180度回転させた位置に封止されている上記第19の発明に記載した電気二重層コンデンサである。上記第19～21の発明によれば、構成する容器の部品点数を減らすことができ、しかも薄型で外部端子を取り出しやすい構造の電気二重層コンデンサが提供される。

【0016】本発明の第22は、分極性電極は導電性基板あるいは導電性シート上に形成され、該導電性基板あるいは導電性シートは集電極として機能する上記第8の発明に記載した電気二重層コンデンサである。本発明の第23は、導電性基板の片面に分極性電極が形成された片側電極2組の間に、分極性電極を導電性基板あるいは導電性シートの両面に形成したものをセパレータを介して少なくとも1枚以上挟持してなり、少なくとも2組以上の電気二重層コンデンサを共通の集電極を介して直列接続したことを特徴とする上記第22の発明に記載した電気二重層コンデンサである。本発明の第24は、上記第22または第23の発明に記載した電気二重層コンデンサは、プラスチックまたはゴムで形成されたガスケットと導電性基板または導電性シートとを接着することにより封止されてなることを特徴とする電気二重層コンデンサである。本発明の第25は、上記第22の発明に記載した電気二重層コンデンサの製造方法であって、導電性基板あるいは導電性シート上に少なくとも1個以上の活性炭/ポリアセシ系材料複合体厚膜よりなる分極性電極のパターンを形成し、該パターンと同じ箇所を切り抜いたガスケットと前記分極性電極のパターンが形成された導電性基板あるいは導電性シートとを接着封止したものの2組を、セパレータを介して分極性電極同士が対向するように配置し、次いでガスケット同士を接着封止した後に全体を切断することにより少なくとも1個以上の電気二重層コンデンサを得ることを特徴とする電気二重層コンデンサの製造方法である。本発明の第26は、分極性電極は耐酸化性のある金属基板上に形成され、一對の

10

該金属基板上の分極性電極がセパレータを介して対向すると共に、ガスケットを介して前記金属基板の周辺部がかしめ封止されてなることを特徴とする上記第22の発明に記載した電気二重層コンデンサである。本発明の第27は、上記第26の発明に記載した電気二重層コンデンサの製造方法であって、耐酸化性のある金属基板上に、スクリーン印刷法により少なくとも1個以上の分極性電極となるパターンを活性炭粉末と熱硬化性樹脂溶液との混合物で形成し、一度に熱硬化および熱処理することにより複数個の分極性電極を形成した後、該パターンにかしめ封止する部分を同心円状にとった大きさに前記金属基板を打ち抜き、セパレータを介して一對の分極性電極を対向させ、ガスケットを介して金属基板の周辺部をかしめ封止することを特徴とする電気二重層コンデンサの製造方法である。

【0017】上記第22～24の発明による電気二重層コンデンサでは、分極性電極が活性炭粉末と熱硬化性樹脂溶液との混合物を基板上に成膜することによる厚膜で形成されているので、厚さを1～2mm以下に成型することが容易で、小型化が可能であると共に、成膜する時の基板を導電性基板あるいは導電性シートとすることで、集電極として機能させることができる。このため集電極上で直接複合体厚膜を形成することとなるので両者は一体化され、接触抵抗が小さくなる。さらに、この導電性基板あるいは導電性シートとガスケットとを接着することで、あるいは、導電性基板を耐酸化性のある金属で形成し、ガスケットを介して金属基板をかしめ封止することで、簡単に素子の封止が達成される。また、上記第25～27の発明による電気二重層コンデンサの製造方法では、一枚の導電性基板または導電性シートに、多数個の複合体厚膜のパターンを形成することで、本発明による電気二重層コンデンサを量産性よく製造することができる。また、金属基板をかしめ封止した電気二重層コンデンサは、一枚の金属基板に多数の複合体厚膜のパターンを形成し、これらのパターンをかしめ封止用の領域を含む大きさに打ち抜くことで製造することができる。

【0018】本発明の第28は、水溶液系電解質を電解質溶液として用いた電気二重層コンデンサであって、過電圧を印加した時に放出される発生ガス同士が水になる反応を触媒する白金族の触媒よりなる触媒栓を安全装置として設けたことを特徴とする上記第7～27のいずれかの発明に記載した電気二重層コンデンサである。本発明の第29は、水溶液系または有機溶媒系電解質を電解質溶液として用いた電気二重層コンデンサであって、過電圧を印加した時に放出される発生ガスおよび電解質溶液の排出用の安全弁を安全装置として設けたことを特徴とする上記第7～27のいずれかの発明に記載した電気二重層コンデンサである。本発明の第30は、水溶液系電解質を電解質溶液として用いた電気二重層コンデンサ

であって、過電圧を印加した時に放出される発生ガスをイオン化させて水にする補助電極を安全装置として設けたことを特徴とする上記第7～27のいずれかの発明に記載した電気二重層コンデンサである。

【0019】上記第28～30の発明によれば、定格電圧以上の電圧を印加した場合でも、電槽内の圧力上昇や爆発による破損等が起きることのない電気二重層コンデンサが提供される。即ち、過電圧を印加した時に、電解質溶液が電気分解される結果放出される酸素ガスと水素ガスに対し、安全装置として触媒栓、安全弁または補助電極を設けることにより、電槽内の圧力の増大を防止し、安全性を確保する。まず、触媒栓を設けることで、発生した酸素ガスと水素ガスは触媒によりガス同士が反応して水に戻される。また、安全弁を設けることで発生ガスや電解質溶液は外気の流入なしにコンデンサ外部へ放出される。さらに、補助電極を設けることで、発生ガスはイオン化され、水に戻される。このようにして、いずれも電槽内の圧力増加が防止され、電槽の破壊等を防ぐことができる。

【0020】本発明の第31は、上記第7～30のいずれかの発明に記載した水溶液系電気二重層コンデンサと鉛蓄電池とが同一電槽内に封入され、かつ電気的に並列接続されてなることを特徴とする鉛蓄電池と電気二重層コンデンサとの複合部品である。図33は、一般的な公称電圧12Vの鉛蓄電池の概略を示す部分断面図である。電槽99内は隔壁により6つのブロックに区切られており、各ブロックには櫛状の陽極板91と陰極板92がセパレータ93とガラスマット94を挟んで交互に配置されている（以下、1つのブロックをセルと称す）。また、セル910内は電解質溶液である硫酸により満たされている。各セル910間は隔壁貫通式のセル間接続導体96により電気的に直列となるように接続されており、98a、98bの端子により電槽99外と電気的接続がとれるようになっている。各セル910には、充電時に発生するガスの排気口と電解液補充のための注液口を兼ねた液口栓911が取り付けられている。図34は、分極性電極に固形状の活性炭を用いた一般的な電気二重層コンデンサの概略を示す部分断面図である。水溶液系電解質溶液を含浸させた一対の分極性電極97を接触しないように相対させ、電槽99において隔壁により区切られた1つのブロック内に固定する（以下、セルと称す）。固形状の分極性電極97としては、活性炭とフェノール系樹脂との混合物を熱処理することにより得られる活性炭／ポリアセン系複合材料が用いられる。セル910の使用電圧は電解質溶液の電気分解電圧以下であるため、使用電圧に応じてセル間接続導体96により、セル910を電気的に直列接続した構造をもち、端子98a、98bにより電槽99外と電気的接続がとれるようになっている。この電気二重層コンデンサは、小型で大容量のコンデンサとしてメモリなどのバックアップ電

源や瞬時大電流供給用補助電源などとして広く用いられている。ところで、鉛蓄電池において急速な放電（高率放電）を行うことは寿命の低下につながるため、極力避けなければならない。しかし、自動車用鉛蓄電池等はエンジン始動時にスタータへ電力を供給するなどの高率放電を行う必要があり、サイクルサービス用鉛蓄電池等に比べ寿命が非常に短い。これに対し、電気二重層コンデンサは鉛蓄電池ほどの容量はないが、急速な充放電を繰り返しても、性能や信頼性になんら問題がないというメリットを有する。しかし、鉛蓄電池と電気二重層コンデンサを電気的に並列に接続しただけでは体積効率が低下するという欠点を有する。

【0021】これに対して、上記第31の発明によれば、鉛蓄電池と電気二重層コンデンサを電気的に並列接続し、急速な充放電を電気二重層コンデンサにより行うことで鉛蓄電池の長寿命化を計ることができる。また、電気二重層コンデンサの分極性電極として、単位体積当たりの電気二重層容量が大きく、比抵抗の小さな材料である、活性炭とフェノール系樹脂の混合物を熱処理して得られる固形状活性炭、例えば活性炭／ポリアセン系複合材料を用いているので、小型化が達成できる。従来、鉛蓄電池と固形状活性炭を分極性電極として用いた電気二重層コンデンサとを同一電槽内に封入した例はなく、鉛蓄電池の長寿命化に極めて有効である。

【0022】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。

請求項1、2、7の発明の実施例

実施例1

フェノール系活性炭粉末（比表面積1200m²/g）とフェノール樹脂粉末を表1に示す配合比にてボールミルで乾式混合した。フェノール樹脂粉末としては、特公昭62-30211号公報に示された粒状ないし粉末状フェノール・ホルムアルデヒド系樹脂（鐘紡（株）製商品名ベルパールS890）を用いた。この樹脂を用いることにより活性炭粉末との混合が均一にできるだけなく、重合度が従来のレゾール型フェノール樹脂に比べて大きいこととメチロール基を有するため大型の活性炭含有フェノール樹脂の熱硬化物を得ることができる。この混合粉末を150℃、100Kg/cm²の圧力で15分間金型成形した。これを35×10×2mm³の大きさに切り出し、電気炉中、N₂雰囲気下で表1に示す温度で各2時間熱処理を行った。まず、活性炭／ポリアセン系材料複合体の元素分析を行い、水素原子と炭素原子のモル比[H]/[C]を求めた。この値と直流四端子法で求めた導電率の値を表1に示す。次に、得られた活性炭／ポリアセン系材料複合体を2枚用意し、30wt%硫酸中で5～8時間真空含浸を行い、複合体内部に電解質溶液を含浸させた。この1対の電極のそれぞれの上端を金箔で覆い、金属製クリップで挟んでリード線をとおり、30wt%硫酸を入れたビーカー内で3cmの距

離を隔てて対向させ、簡易電気二重層コンデンサとした。この簡易電気二重層コンデンサの両極の間に900 mVを印加し、1時間定電圧充電を行った。その後、10 mAで定電流放電させ、電圧が540 mVから450 mVに降下するのに要した時間から、この簡易電気二重層コンデンサの容量を求めた。容量を規格化するために、容量の値を2枚の電極の見かけの体積で割った体積当たりの容量を表1に示す。また、1 kHz、10 mAの定電流をこの簡易電気二重層コンデンサに流し、その時間端に現れる電圧から等価直列抵抗を求めた。

【0023】表1から明らかなように、熱処理温度が高くなるにつれて電極材料の抵抗率が小さくなるために、電気二重層コンデンサの等価直列抵抗の値は小さくなっている。一方、熱処理温度については樹脂と活性炭の混合比にかかわらず、熱処理温度700～800℃で容量のピークが認められる。容量の値そのものは、用いる樹脂によって種々異なっていたが、上記の傾向は、樹脂の種類及び混合比に関係なく認められた。これは、活性炭*

*の結合剤として働くポリアセン系材料が、低温では抵抗が高いために電気二重層容量に寄与する活性炭が有効に働かず、高温ではカーボン化するために電極材料として有効に働かないためである。ポリアセン系材料がどのような仕組みで電気二重層容量に寄与するかは、現在のところその詳細は不明であるが、この実施例の場合、硫酸中の水素イオンと硫酸イオンがそれぞれこの活性炭／ポリアセン系材料複合体のポリアセン系材料部分にドーブ、脱ドーブされることによると考えられる。原料の粒状ないし粉末状フェノール・ホルムアルデヒド系樹脂としては、上記の他にユニチカ(株)製、商品名ユニベックスがあり、これもほぼ同じ効果が得られる。また、フェノール・ホルムアルデヒド系樹脂以外に、含窒素フェノール系樹脂、例えばフェノールユリア樹脂、フェノールメラミン樹脂を用いても同様の結果が得られる。

【0024】

【表1】

No.	混合比(重量%)		熱処理 温度 (℃)	[H] 抵抗率 [C] (Ω・cm)		コンデンサ特性	
	樹脂	活性炭				容量 (F/cm ³)	ESR (Ω)
1	70	30	700	0.070	0.424	2.14	6.53
2	70	30	800	0.053	0.0741	1.86	1.87
3	70	30	900	0.035	0.0167	0.48	1.88
4	70	30	1000	0.022	0.0086	0.56	1.28
5	50	50	700	0.086	0.1892	21.4	2.18
6	50	50	800	0.061	0.0515	13.5	1.34
7	50	50	900	0.038	0.0282	13.0	1.10
8	50	50	1000	0.027	0.0143	7.7	1.15
9	40	60	600	0.151	0.576	24.4	9.3
10	40	60	700	0.103	0.166	39.1	1.99
11	40	60	800	0.059	0.0545	44.9	1.24
12	40	60	900	0.021	0.0228	33.1	1.05
13	40	60	1000	0.019	0.0155	30.2	1.17
14	30	70	600	0.196	1.365	36.7	11.6
15	30	70	700	0.136	0.203	43.2	2.51
16	30	70	800	0.088	0.109	47.0	1.40

【0025】実施例2

実施例1の表1中、No. 11の試料、即ちフェノール樹脂／活性炭＝40／60(重量比)、熱処理温度800℃の試料を、テトラエチルアンモニウムのホウフッ化塩(Et₄NBF₄)を電解質とした1モル/lのプロピレンカーボネート有機電解液を約5時間真空含浸させた。2枚の電極のそれぞれの上端を金属製クリップで挟んでリード線を取り、上述の有機電解液を入れたプラス

コ内で3 cmの距離を隔てて対向させ、簡易電気二重層コンデンサとした。この簡易電気二重層コンデンサの両極間に1.8 Vを印加し、1時間定電圧充電を行った。その後、10 mAで定電流放電させ、電圧が1080 mVから900 mVに降下するのに要した時間からこの簡易電気二重層コンデンサの容量を求めた。単位体積当たりの容量の値は10.2 F/cm³であった。実施例1と同様にして求めた等価直列抵抗の値は26 Ωであっ

た。真空含浸及び測定は N_2 を流したグローブボックス内で行った。

【0026】実施例3

フェノール系活性炭繊維（日本カイナー社製、比表面積 $2000\text{ m}^2/\text{g}$ ） 10 g に粉末フェノール樹脂 10 g をメチルセルソルブ 8 g に溶解させたフェノール樹脂溶液を含浸させ、 120°C で硬化させた。この活性炭繊維／フェノール樹脂複合材料を電気炉にて N_2 中、 800°C で熱処理した。元素分析の結果、 $[H]/[C]$ の値は 0.057 であった。得られた活性炭／ポリアセ

【0027】実施例4

フェノール系活性炭粉末（比表面積 $1200\text{ m}^2/\text{g}$ ）とフェノール樹脂粉末を $40/60$ （重量比）の割合でボールミルにて乾式混合した。この混合粉末を 150°C 、 $100\text{ Kg}/\text{cm}^2$ の圧力で 15 分間金型成形した。これを $35 \times 10 \times 2\text{ mm}^3$ の大きさに切り出し、電気炉中、 N_2 雰囲気下で 800°C で 2 時間熱処理した。実施例1と同様に $30\text{ wt}\%$ 硫酸を真空含浸させ、 $30\text{ wt}\%$ 硫酸中で簡易電気二重層コンデンサを組み立てた。実施例1と同様の測定方法により求めたこの材料による単位体積当たりの電気二重層容量は $28.4\text{ F}/\text{cm}^3$ 、等価直列抵抗の値は 1.12Ω であった。

【0028】比較例1

従来の活性炭粉末を用いた電気二重層コンデンサを試作した。用いた粉末活性炭は、実施例1、実施例2、実施例4で用いた粉末活性炭と同じフェノール樹脂系活性炭であり、比表面積が $1200\text{ m}^2/\text{g}$ のものである。これを $40\text{ wt}\%$ 硫酸と混合し、ペーストとした。直径 30 mm の孔を開けた厚み 0.5 mm の絶縁性ゴムと、厚み 0.2 mm の導電性ゴムを貼り合わせ、孔にペーストを塗り込み片側の分極性電極とした。厚み 0.1 mm のポリエチレン製セパレータを 32 mm 径に切り出し、これと中心を合わせてその両側に分極性電極を対向させ、全体に $30\text{ kg}/\text{cm}^2$ の圧力を印加し、その状態で電気二重層コンデンサの容量と等価直列抵抗を測定した。容量の測定方法は、実施例1と同じく、電気二重層コンデンサの両端に 1 時間、 900 mV で定電圧充電し、 10 mA の定電流放電させ、 540 mV から 450 mV に電圧が低下するのに要した時間から容量を測定した。圧力をかけた時のゴムの厚みを測定して活性炭ペーストの占める体積を求め、粉末活性炭と硫酸の混合比から粉末活性炭の体積を算出した。容量の値を両側の活性炭の体積で割った単位体積当たりの容量は $26\text{ F}/\text{cm}^3$ であった。等価直列抵抗の値は 0.4Ω であった。比較例1

と実施例1～4は、電極間距離が違うなどにより単純には比較できないが、上記の結果から、本発明によれば単位体積当たりの容量の向上が見られ、電気二重層コンデンサの小型化を図ることができる。しかも、電極が固体であるため製造プロセスの簡便化が図れることが期待される。

【0029】比較例2

フェノール系活性炭繊維（比表面積 $2000\text{ m}^2/\text{g}$ ） 10 g に水溶性レゾール型フェノール樹脂 10 g を含浸させ、 120°C で硬化させた。この活性炭繊維／フェノール樹脂複合体は厚み 0.6 mm のものであり、これを電気炉にて N_2 中、 1000°C で熱処理した。これを $20 \times 10\text{ mm}^2$ の面積で切り出し、実施例1と同様に $30\text{ wt}\%$ 硫酸を真空含浸させ $30\text{ wt}\%$ 硫酸中で簡易電気二重層コンデンサを組み立てた。実施例1と同じ方法で測定した、この材料による単位体積当たりの容量は約 $8\text{ F}/\text{cm}^3$ であった。この容量の値は実施例1の表1中7の場合 $13\text{ F}/\text{cm}^3$ であることと比較して小さな値であり、これはレゾール型フェノール樹脂を出発原料とした場合、緻密な分極性電極を得ることが困難であることに起因する。さらにレゾール型のフェノール樹脂は本発明で用いる粉末状フェノール樹脂と比較して重合度が小さいことから、レゾール型フェノール樹脂を出発原料として作製した分極性電極は、機械的強度が弱く脆いものであった。本比較例は特開昭63-226019号公報で示された方法である。

【0030】請求項3～6の発明の実施例

実施例5

フェノール系活性炭粉末とフェノール樹脂粉末の重量比が表2に示す値になるように混合した。これらの混合粉にメチルセルソルブを加えることによりフェノール系樹脂粉末を溶解し、E型粘度計で測定した粘度が 3 万～ 4 万センチポアズになるようにそれぞれペースト状に混合した。このペースト状混合物を 325 メッシュのステンレス製スクリーンを用いて $30 \times 15\text{ mm}^2$ の面積でカーボン基板上に印刷し、オープン中、 150°C で 30 分間熱硬化させた。これを電気炉中、 N_2 雰囲気下で表2に示す温度で各 2 時間熱処理を行った。昇降温度速度は $100^\circ\text{C}/\text{h}$ とした。熱処理後の膜厚は、断面の走査型電子顕微鏡観察の結果、約 $20\text{ }\mu\text{m}$ であった。各厚膜を基板から剥離し、直流四端子法で求めた抵抗率の値を表2に示す。また、同じように基板から剥離した各厚膜のBET法により測定した表面積を表2に示す。次に、得られたカーボン基板上の活性炭／ポリアセ

17

させ、金属製クリップで挟みリード線を取り、全体を塩ビ製の板で挟んで固定し簡易電気二重層コンデンサとした。この簡易電気二重層コンデンサの両極の間に900 mVを印加し、1時間定電圧充電を行った。その後、1 mAで定電流放電させ、電圧が540 mVから450 mVに降下するのに要した時間から、この簡易電気二重層コンデンサの容量を求めた。容量を規格化するために、容量の値を2枚の電極の見かけの体積で割った体積当たりの容量を表2に示す。また、1 kHz、10 mAの定電流をこの簡易電気二重層コンデンサに流し、その時両端に現れる電圧から等価直列抵抗を求めた。表2から明*

18

*らかなように、等価直列抵抗は活性炭/樹脂の混合比および熱処理温度にあまり依存せず、数十ミリオームと小さい。また、単位体積当たりの容量は熱処理温度700~900℃でピークを持ち、従来の粉末活性炭を用いた電気二重層コンデンサの2倍以上の値を示した。水溶性レゾール型フェノール樹脂を用いても同様のペーストを作製可能であるが、粘度の安定性の点で本実施例で用いた粉末フェノール樹脂の方が優れている。

【0031】

【表2】

No.	混合比(重量%)		熱処理 温度 (℃)	表面積 (m ² /g)	抵抗率 (Ω・cm)	コンデンサ特性	
	活性炭	樹脂				容量 (F/cm ³)	ESR (mΩ)
1	50	50	600	547.7	2.28×10^{-1}	42.6	48
2	50	50	700	577.5	3.34×10^{-2}	94.4	44
3	50	50	800	553.7	2.70×10^{-2}	85.2	52
4	50	50	900	541.6	1.90×10^{-2}	84.6	68
5	50	50	1000	337.9	1.32×10^{-2}	49.4	37
6	60	40	600	729.3	6.03×10^{-2}	90.7	109
7	60	40	700	888.2	3.16×10^{-2}	143.6	51
8	60	40	800	954.9	2.50×10^{-2}	170.3	42
9	60	40	900	792.5	1.78×10^{-2}	124.7	47
10	60	40	1000	740.0	1.58×10^{-2}	113.4	38
11	70	30	600	832.1	2.00×10^{-1}	142.8	129
12	70	30	700	940.7	4.47×10^{-2}	166.0	63
13	70	30	800	999.3	4.79×10^{-2}	181.2	58
14	70	30	900	1010.4	3.12×10^{-2}	185.3	49
15	70	30	1000	911.3	2.24×10^{-2}	154.4	50

【0032】実施例6

フェノール系活性炭粉末とフェノール樹脂粉末の重量比が50/50になるようにはかりとり、これらの混合粉にメチルセルソルブを加えることによりフェノール系樹脂粉末を溶解し、E型粘度計で測定した粘度が3万~4万センチポアズになるようにペースト状に混合した。このペースト状混合物を325メッシュのステンレス製スクリーンを用いて30×15mm²の面積でカーボン基板上に印刷し、オープン中、150℃で30分間熱硬化させ、さらにこの熱硬化膜上に再度スクリーン印刷を行い、同様に熱硬化を行う工程を表3に示す回数行った。

これを電気炉中、N₂雰囲気下、700℃で各2時間熱処理を行った。昇降温速度は100℃/hとした。熱処理後の厚膜の断面の走査型電子顕微鏡観察より求めた膜厚を表3に示す。次に、実施例5と同様の方法で簡易電気二重層コンデンサを試作し、同様の方法で求めた簡易電気二重層コンデンサの容量、および等価直列抵抗の値を表3に示す。表3から明らかなように、スクリーン印刷の回数で膜厚を変えることにより、容易にコンデンサの容量を制御することができる。

【0033】

【表3】

No.	印刷回数 (回)	膜厚 (μm)	コンデンサ特性	
			容量(F)	ESR(mΩ)

19

1	1	18.2	1.70
2	2	35.8	3.35
3	3	49.1	4.25
4	4	58.8	5.39

20

44
49
60
77

【0034】実施例7

フェノール系活性炭粉末とフェノール樹脂粉末の重量比が50/50になるようにはかりとり、これらの混合粉にメチルセルソルブを加えることによりフェノール系樹脂粉末を溶解し、E型粘度計で測定した粘度が1万センチポアズ以下になるようにペースト状に混合した。この混合液を直径50mmのカーボン基板上にスピンコーティングし、オープン中、150℃で30分間熱硬化させ、さらにこの熱硬化膜上に再度スピンコーティングを行い、同様に熱硬化を行った。これを電気炉中、N₂雰囲気下、700℃で2時間熱処理を行った。昇降温速度は100℃/hとした。熱処理後の厚膜の断面の走査型電子顕微鏡観察より求めた膜厚は10.2μmであった。次に、実施例1と同様の方法で簡易電気二重層コンデンサを試作し、同様の方法で求めた体積当たりの容量は60.3F/cm³、等価直列抵抗は40mΩであった。

【0035】実施例8

実施例5の表2中、No. 8の試料を2枚用意し、テトラエチルアンモニウムのホウフ化塩(Et₄NBF₄)を電解質とした1モル/lのプロピレンカーボネイト有機電解液を約1時間真空含浸を行った。実施例5と同様にこの一対のカーボン基板上の分極性電極を、間に上述の有機電解液に浸した厚さ110μmのポリエチレン製セパレータを挟んで電極側が内側になるように貼り合わせ、外側のカーボン基板側にそれぞれ金箔を密着させ、金属製クリップで挟みリード線を取り、全体を塩ビ製の板で挟んで固定し簡易電気二重層コンデンサとした。この電気二重層コンデンサの両極間に1.8Vを印加し、1時間定電圧充電を行った。その後、1mAで定電流放電させ、電圧が1080mVから900mVに降下するのに要した時間からこの電気二重層コンデンサの容量を求めた。単位体積当たりの容量の値は19.0F/cm³であった。実施例5と同様にして求めた等価直列抵抗の値は4.6Ωであった。なお、活性炭と熱硬化性樹脂溶液との混合物の成膜方法として、基板の一部をマスクし、通常の塗料の塗布方法である刷毛あるいはローラで塗布した後、熱硬化させる方法によっても、実施例5〜8と同様のコンデンサ特性を示す活性炭/ポリアセン系材料複合体厚膜を得ることができた。

【0036】請求項9の発明の実施例

実施例9

フェノール系活性炭粉末(比表面積1200m²/g)と粉末状のフェノール系樹脂とを60/40(重量比)の割合でボールミルにより乾式混合し、この混合粉末を

射出成型機にて直径8.5mm、厚さ1mmのディスク状になるように成型した。この成型体を窒素雰囲気において800℃で熱処理し、活性炭/ポリアセン系複合材料を得た。昇温速度は10℃/Hである。このとき活性炭/ポリアセン系複合材料は等方的に7%の収縮をしたため、大きさは直径7.9mmで、厚さ0.93mmであった。この得られた活性炭/ポリアセン系複合材料を図1に示す分極性電極1とした。分極性電極1は電解液である40wt%の硫酸中に入れ、この容器を5時間真空に引くことにより電解液を含浸させた。そして、電解液を含浸させた分極性電極1を、集電体2とガスケット4を圧着することにより形成された凹部へ挿入した。集電体2には、厚さ200μmで直径12.8mmの未加硫の導電性ブチルゴムを用いた。また、ガスケット4としては、厚さ1mm、直径12.8mmで、同心円状に8.0mmの孔をあけた未加硫のブチルゴムを用いた。集電体2とガスケット4を圧着して形成された凹部に分極性電極1を挿入したものを分極性電極1が相対するようにセパレータ3を介して圧着し、7kg/cm²の圧力を加えた状態で120℃、3時間放置して、集電体2とガスケット4、およびガスケット4間を加硫接着し、基本素子8を得た。セパレータ3には、厚さ100μmでポリエチレン製の多孔性セパレータを使用した。この基本素子8を6枚積層し、図2に示すように金属ケース5と絶縁ケース6でかしめ封口して、電極7a、7bで外部に端子を取り出すことにより、動作電圧5Vの電気二重層コンデンサを製造した。

【0037】実施例10

図3の分極性電極11として実施例9と同じものを使用した。実施例9と同様に、分極性電極11に電解液を含浸させ、集電体12とガスケット14を圧着して形成された凹部に挿入した。集電体12には、直径12.8mmで厚さ50μmのカーボンを分散させたポリエチレンフィルムを、ガスケット14には、厚さ2mm、直径12.8mmで、同心円状に8.0mmの孔をあけた未加硫のブチルゴムを用いた。凹部に挿入した分極性電極11の上に同心円状に、厚さ100μmでポリプロピレン製の多孔性セパレータ13を配置し、さらにその上に電解液を含浸させた分極性電極11を配置した後、集電体12により封口し、実施例9と同一条件で加硫接着して基本素子18を得た。この基本素子18を6枚積層し、図4に示すように金属ケース15と絶縁ケース16でかしめ封口して、電極17a、17bで外部に端子を取り出すことにより、動作電圧5Vの電気二重層コンデンサを製造した。

【0038】実施例11

図5の分極性電極21として、実施例9と同じものを使用した。この一対の分極性電極21の片面にそれぞれプラズマ溶射法により200 μ mのアルミニウム層を形成したものを集電体22a、22bとし、集電体22aと金属ケース25、および集電体22bと金属ケース26をそれぞれ電気溶接した後、電解質として過塩素酸テトラブチルアンモニウム、溶媒にプロピレンカーボネートを用いた電解質溶液を含浸させた。そして、ポリプロピレン製多孔性セパレータ23を介してこれらを分極性電極21が相対するように対向させた後、金属ケース25および金属ケース26の開口周縁部をガスケット24を介して封鎖し、基本素子27を得た。この基本素子27、有底筒状の接続カップ28および電極29a、29bをレーザ溶接により接続して図6に示すような動作電圧5Vの電気二重層コンデンサを得た。

【0039】比較例3

実施例9で用いたフェノール系活性炭粉末を図1に示す分極性電極1とした。この分極性電極1と電解液である40wt%の硫酸とを混合してペースト状とした後、集電体2とガスケット4を圧着することにより形成された凹部へ充填した。以下、実施例9と同様にして電気二重層コンデンサを得た。上記の各実施例、比較例で得た電気二重層コンデンサにおいて、コンデンサ特性のうち静電容量と等価直列抵抗および漏れ電流について測定した。静電容量の測定は、電気二重層コンデンサに1k Ω *

*の抵抗を直列に接続し、5Vの定電圧を印加したときの時定数より算出した。また、等価直列抵抗は、電気二重層コンデンサに1kHzで10mAの定電流を流し、電気二重層コンデンサ両端の電圧を測定することにより求めた。漏れ電流は、電気二重層コンデンサに直列に10 Ω の抵抗を接続して5Vの定電圧を印加した後、30分後抵抗両端にかかっている電圧より算出した。表4に各実施例、比較例で得た電気二重層コンデンサの静電容量、等価直列抵抗、漏れ電流を示す。また同表に、実施例9と同じ分極性電極に40wt%の硫酸を含浸させ、40wt%の硫酸中で3cmの距離を隔てて固定した一対の分極性電極を6つ直列に接続した簡易電気二重層コンデンサの特性も併せて示す。実施例9と比較例3との比較から明らかなように、基本素子の構造を同一としたとき、分極性電極として活性炭/ポリアセン系複合材料を用いた実施例9のほうが静電容量・等価直列抵抗ともに良好な値を示した。また、製造プロセスにおいても、実施例9のほうが分極性電極が固形状であるため、分極性電極の挿入工程が簡略化され、電気二重層コンデンサの低価格化を実現できた。実施例10においても実施例9と同様な効果が確認できた。また、実施例11では、電解液として有機系のものを使用しているため等価直列抵抗が大きい、耐電圧が大きい基本素子が2枚で済み、実施例9より小型化を実現できた。

【0040】

【表4】

	静電容量 (F)	等価直列抵抗 (Ω)	漏れ電流 (μ A)	基本素子数
実施例9	0.304	4.2	45.0	6
実施例10	0.295	4.4	48.2	6
実施例11	0.318	12.8	51.1	2
比較例3	0.198	6.3	49.0	6
簡易電気二重層 コンデンサ	0.296	8.3	55.4	6

【0041】請求項10～13の発明の実施例

実施例12

活性炭粉末とフェノール樹脂粉末を重量比で60対40の割合でとり、ボールミルにて乾式混合を行った。この混合粉末を150℃、100kg/cm²で15分間金型成型し、100×70×6mm³の大きさの活性炭含有フェノール樹脂板を得た。この活性炭含有フェノール樹脂板を電気炉にて窒素雰囲気中、800℃で2時間熱処理を行った。昇降温速度は1時間当たり10℃とした。得られたブロック状炭素多孔体は活性炭/ポリアセン系材料複合体であり、その比表面積は窒素吸着によるBET測定により950m²/gであった。この分極性

電極とカーボン製集電極との接続方法を図7にて説明する。分極性電極となるブロック状炭素多孔体の上面に機械加工によりM2のネジ穴を開け、この後、41重量%硫酸中で真空含浸を行い、M2のカーボン製ネジ33にてカーボン製集電極32との電氣的接続を行った。電解液を隔てて相対する一対の分極性電極の組を電気二重層コンデンサの基本素子とする。この図7に示した分極性電極2枚と集電極の組み合わせを5組用意し、1枚の分極性電極と集電極の組2組とともに図8のように配置し、6室に分けられた塩化ビニル製容器34に収納することにより、基本素子が6個直列に接続された定格5Vの電気二重層コンデンサを作製した。この塩化ビニ

ル製容器の各室には、相対向する分極性電極同士が短絡しないように短絡防止用突起35が設けてある。またこの容器34から電解液が漏れないようにシリコンゴム製パッキン36をはさんで、塩化ビニル製容器蓋37にて封止を行っている。作製された電気二重層コンデンサの外寸は $10 \times 7 \times 9 \text{ cm}^3$ である。

【0042】実施例13

実施例12と同じ分極性電極を作製し、ブロック状炭素多孔体よりなる分極性電極31の上面に機械加工により凸部を設けた。この凸部にカーボンペースト接着剤を塗布し、別に凹状に機械加工したカーボン製集電極32と嵌合・接着を行い、分極性電極31と集電極32との電氣的接続を行った。この分極性電極31であるブロック状炭素多孔体とカーボン製集電極32の接続方法を図9に示す。同図に示すように、分極性電極31と集電極32とは、嵌合部位により嵌合している。その後、41重量%硫酸中で真空含浸を行い、分極性電極31に電解液を含浸させた。別に作製しておいた塩化ビニル製容器34に収納することにより、図10のように電気二重層コンデンサの基本素子が6個直列に接続された定格5.5Vの電気二重層コンデンサを作製した。容器形状、容器の封止方法、外部接続端子については実施例12と同じである。

【0043】実施例14

実施例12と同じ分極性電極を作製するのに金型に凹部を設け、活性炭とフェノール樹脂の熱硬化物に凸部を設けた。これを電気炉にて窒素雰囲気中800℃にて炭化して得られたブロック状活性炭31の上面には凸部があり、形状としては図9に示したものと同一である。この炭化時の昇降温速度は1時間当たり5℃とした。41重量%硫酸中で真空含浸を行い、分極性電極31に電解液を含浸させた。別に凹状に機械加工したカーボン製集電極32を図9のように嵌合させ、分極性電極31と集電極32との電氣的接続を行った。別に作製しておいた塩化ビニル製容器34に収納することにより、図10のように電気二重層コンデンサの基本素子が6個直列に接続された定格5.5Vの電気二重層コンデンサを作製した。容器形状、容器の封止方法、外部接続端子については実施例12と同じである。

【0044】実施例15

実施例12と同じ分極性電極を作製した。この片面に導電性カーボン含有ゴム38を加圧下180℃で熱融着させ、2枚の分極性電極31を導電性カーボン含有ゴム38にて電氣的接続を行った。次に41重量%硫酸中で真空含浸を行い、分極性電極31に電解液を含浸させた。分極性電極同士を接続した組5組と、1枚の分極性電極の裏面にのみ導電性カーボン含有ゴム38を熱融着させ、一方の端を端子39と接続した組2組を図11のように配置し、基本素子を6個直列に接続した定格5.5Vの電気二重層コンデンサを作製した。容器形状、容器

の封止方法、外部接続端子については実施例12と同じである。

【0045】実施例16

実施例12と同じ分極性電極を作製した。この片面に導電性カーボン含有プラスチックフィルム310を加圧下180℃で熱融着させ、2枚の分極性電極31を導電性カーボン含有プラスチックフィルム310にて電氣的接続を行った。次に41重量%硫酸中で真空含浸を行い、分極性電極31に電解液を含浸させた。分極性電極同士を接続した組5組と、1枚の分極性電極の片面にのみ導電性カーボン含有プラスチックフィルム310を熱融着させ、一方の端を端子39と接続した組2組を図11のように配置し、基本素子を6個直列に接続した定格5.5Vの電気二重層コンデンサを作製した。容器形状、容器の封止方法、外部接続端子については実施例12と同じである。実施例12～16で作製した6つの電気二重層コンデンサの静電容量と等価直列抵抗の測定を行った。静電容量は5Vで24時間定電圧充電後、10mAで定電流放電させ、電圧の降下が3Vから2.5Vになるのに要した時間から次式(1)に従い算出した。

$$C = \frac{I \times t}{\Delta V} \quad \dots (1)$$

ここに、C；静電容量(F)、I；放電電流($10 \times 10^{-3} \text{ A}$)、t；電圧が3Vから2.5Vに降下するのに要した時間(秒)、 ΔV ；電圧差(0.5V)である。等価直列抵抗の測定は、電気二重層コンデンサの両端に1kHz、10mAの交流電流を印加し、その時の端子間の電圧を測定することにより求めた。静電容量と等価直列抵抗の測定結果を次の表5にまとめる。

【0046】

【表5】

	静電容量/F	等価直列抵抗/ Ω
実施例12	471	6.2
実施例13	463	1.2
実施例14	468	1.5
実施例15	475	3.7
実施例16	472	5.8

【0047】なお、金メッキした真ちゅうネジをそれぞれの分極性電極にさし、これらに金メッキした銅線を巻き付けることにより集電極間を電氣的に接続したものをを用いて実施例と同様に作製した電気二重層コンデンサの特性は、静電容量が465F、等価直列抵抗が7.8 Ω であった。

【0048】請求項14の発明の実施例

実施例17

活性炭粉末とフェノール樹脂粉末を重量比で60対40

の割合でボールミルにて乾式混合を行った。この混合粉末を150℃、100kg/cm²で15分間金型成型し、100×70×6mm³の大きさの活性炭含有フェノール樹脂板を得た。活性炭含有フェノール樹脂板を電気炉にて窒素雰囲気中、800℃で2時間熱処理を行った。昇降温速度は1時間当たり10℃とした。得られたブロック状炭素多孔体は活性炭/ポリアセン系材料複合体であり、その比表面積は窒素吸着によるBET測定により950m²/gであった。この分極性電極とカーボン製集電極との接続および封止方法を図12にて説明する。ブロック状炭素多孔体よりなる分極性電極41の上面に機械加工により凸部を設けた。この凸部にカーボンペースト接着剤を塗布し、別に凹状に機械加工したカーボン製集電極兼外部端子42と嵌合・接着を行い、分極性電極41と集電極兼外部端子42との電気的接続を行った。この分極性電極41とカーボン製集電極兼外部端子42が接続されたもの2組を金型内に置き、形締め力25トンの射出成型機により射出成型を行って容器蓋43を形成した。金型は1個取りの金型を用いた。またこの場合、集電極材料と分極性電極の樹脂封止体が得られるわけであるから、この射出成型はアウトサート成型であるともいえる。用いた熱可塑性樹脂はABS樹脂（アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂）である。この後、41重量%硫酸水溶液中で真空含浸を行い、分極性電極41に電解液を含浸させた。電解液を隔てて相対する一対の分極性電極41の組が電気二重層コンデンサの基本素子である。別に射出成型により作製されたABS製容器44に収納することにより、図12に示した定格1Vの電気二重層コンデンサが作製された。ABS製容器44との一体化は接着剤により行った。また、このABS製容器44には、相対向する分極性電極同士が短絡しないように短絡防止用突起45が設けてある。また、後に電解液の注入が行えるように電解液注入口46が設けてある。この図12に示した基本素子1個からなる定格1Vの電気二重層コンデンサの外寸は12×7×1.8cm³であった。

【0049】実施例18

実施例17と同じ分極性電極12枚を作製し、それぞれの分極性電極となるブロック状炭素多孔体41の上面に機械加工により凸部を設けた。この凸部にカーボンペースト接着剤を塗布し、別に凹状に機械加工したカーボン製集電極兼外部端子42と嵌合・接着を行い、電気的に接続された分極性電極41と集電極兼外部端子42との組み合わせを2組作製した。同様にして電気的に接続された分極性電極41と集電極47の組み合わせを5組作製した。これらを金型に入れ、形締め力100トンの射出成型機により射出成型を行って容器蓋43を形成した。金型は1個取りの金型とした。用いた樹脂は射出成型用ポリプロピレンである。樹脂により一体化された12個の分極性電極41に41重量%硫酸水溶液中で真空

含浸を行い、分極性電極41内へ電解液を含浸させた。この後、別に射出成型により作製しておいたポリプロピレン製容器44に、電解液を含浸させた分極性電極41を収納した。ポリプロピレン製容器44との接着は接着剤により行った。このポリプロピレン製容器44の各室には、相対向する分極性電極同士が短絡しないように短絡防止用突起45が設けてある。作製された基本素子が6個直列に接続された定格5.5Vの一体化された電気二重層コンデンサを図13に示す。作製された電気二重層コンデンサの外寸は10×7×9cm³である。

【0050】実施例19

実施例17と同じ分極性電極12枚を作製した。板状の分極性電極の片面にカーボンペースト接着剤を塗布し、カーボン製集電極兼外部端子42と接着を行い、電気的に接続された分極性電極41と集電極兼外部端子42との組み合わせを2組作製した。同様にして電気的に接続された分極性電極41と集電極47の組み合わせを5組作製した。これらを金型に入れ、形締め力100トンの射出成型機により射出成型を行って容器44を形成した。金型は1個取りの金型とした。用いた樹脂は射出成型用高密度ポリエチレンである。成型品は図14に示すように、集電極が各室の隔壁を兼ねており、電解液を容れる容器となる。この高密度ポリエチレン製容器44の各室には、相対向する分極性電極同士が短絡しないように短絡防止用突起45が設けてある。樹脂により一体化された12個の分極性電極41に41重量%硫酸水溶液中で真空含浸を行い、分極性電極41内へ電解液を含浸させた。この後、別に作製しておいた高密度ポリエチレン製蓋を容器と接着剤により一体化した。本実施例により得られた電気二重層コンデンサは、基本素子が6個直列に接続された定格5.5V品である。またこの電気二重層コンデンサの外寸は10×7×9cm³である。実施例17～19により作製された電気二重層コンデンサは、従来の塩化ビニル製容器でシリコンゴムパッキンで封止したものと、単位体積当たりの容量は同じであった。静電容量の測定は実施例17では0.9V、実施例18と実施例19では5Vの定電圧で24時間充電後10mAで定電流放電を行い、電圧の降下が実施例17では0.54Vから0.45Vになるのに要した時間、実施例18と実施例19では3Vから2.5Vになるのに要した時間から求めた。また交流1kHz、10mAの定電流で測定した等価直列抵抗は、従来に比べて同じか若干低減された。具体的な測定結果を次の表6にまとめた。

【0051】

【表6】

	定格電圧 (V)	静電容量 (F)	等価直列抵抗 (Ω)
実施例 17	1.0	2920	0.1
実施例 18	5.5	469	1.0
実施例 19	5.5	485	0.6

【0052】また、液漏れの可能性を評価するために、50℃、3日間の高温放置試験をしたところ、従来の塩化ビニル製容器でシリコンゴムパッキンで封止した電気二重層コンデンサでは若干の液面の低下が見られたが、本発明による電気二重層コンデンサはいずれも液面の低下は見られなかった。

【0053】請求項15～18の発明の実施例

実施例 20

粉末活性炭と粉末状のフェノール系樹脂を60/40（重量比）の割合でとり、ボールミルにより72時間乾式混合した。この混合粉を180℃で10分間熱プレスすることで100mm×70mm×6mmの成形体を作り、これを非酸化性雰囲気において800℃で熱処理して、活性炭/ポリアセン系複合材料を得た。この活性炭/ポリアセン系複合材料を図15の分極性電極54とした。分極性電極54を導電性接着剤により導電性セラミックスであるZrB₂の端子電極51a、51bおよび接続導体53と接合して電氣的接続をとった後、これらを電解液である30wt%の硫酸溶液中に浸し、容器を真空に引くことで電解液を分極性電極54内に含浸した。端子電極51a、51b、接続導体53、電解液を含浸した分極性電極54を塩化ビニル製の電槽55に入れ、さらに電解液を足して電槽55内を電解液で満たすようにした。そして、塩化ビニル製の蓋を接着剤で接着することにより電槽55を密封し、図15に示す動作電圧5Vの本発明の電気二重層コンデンサを得た。

【0054】実施例 21

図15の端子電極51a、51bおよび接続導体53を導電性セラミックスであるCr₃C₂により作製したほかは実施例20と同様にして動作電圧5Vの本発明の電気二重層コンデンサを得た。

【0055】実施例 22

図15の端子電極51a、51bおよび接続導体53を導電性セラミックスであるTiNにより作製したほかは実施例20と同様にして動作電圧5Vの本発明の電気二重層コンデンサを得た。

【0056】実施例 23

電解液を含浸する前の分極性電極54で導電性セラミックスであるTiNを挟み、導電性接着剤で接着した。導電性セラミックスの大きさは、分極性電極との接着面において4方向とも1mmのマーヅンを持つ大きさである。電槽55を射出成形により作るとき、分極性電極5

4で挟まれた導電性セラミックスを金型内に配置することで、図16に示すような電槽55の隔壁を導電性セラミックスとするような構造物を作製した。この導電性セラミックスの隔壁は集電体52として機能し、接続導体53としても働く。得られた分極性電極54と集電体52と電槽55よりなる複合体を30wt%の硫酸溶液中に浸漬し、実施例20と同様に真空に引くことで分極性電極54に電解液を含浸し、さらに電槽内を電解液で満たした。これにTiNよりなる端子電極51a、51bを取り付け、蓋を接着剤で接着することにより電槽55を密封し、図16に示す動作電圧が5Vの本発明の電気二重層コンデンサを得た。実施例20～23で製造した電気二重層コンデンサについて、コンデンサ特性である等価直列抵抗と静電容量を測定した。等価直列抵抗は、電気二重層コンデンサに1kHzで10mAの定電流を流し、電気二重層コンデンサの端子電圧を測定することで求めた。また、静電容量は、コンデンサを100mAで定電流放電したとき、端子電圧が充電電圧の60%から50%になるまでの時間Δtを測定することにより求めた。充電電圧が5Vの場合、静電容量Cは、

【0057】

$$C = I \times \Delta t / \Delta V$$

$$= 0.1 \times \Delta t / (3.0 - 2.5) \text{ [F]}$$

となる。

【0058】表7に各実施例の等価直列抵抗と静電容量を示す。また、同表に、端子電極および接続導体を炭素材料により作製した時のコンデンサ特性も併せて示す。表7より明らかなように、集電体、端子電極、接続導体を炭素材料から導電性セラミックスにかえることで、静電容量を損なうことなく、等価直列抵抗を1/2以下にすることができる。これは集電体、端子電極、接続導体の固有抵抗が小さくなったほかに、接触抵抗なども低下したものと考えられる。電解液である硫酸に対する耐薬品性は、ホウ化物系の導電性セラミックスがわずかに容積減少した他は特に問題はなかった。

【0059】

【表7】

	等価直列抵抗/Ω	静電容量/F
実施例 20	0.52	446.8
実施例 21	0.63	461.0
実施例 22	0.55	455.4
実施例 23	0.44	457.2
炭素材料	1.18	450.2

【0060】本実施例では、導電性セラミックスとして、ZrB₂、Cr₃C₂およびTiNを用いた例について述べたが、ホウ化物のZrB、CrB₂、HfB₂、M

oB₂, ScB₂, TaB₂, TiB₂, VB₂, CrB, Cr₄B, LaB₄, Mo₂B₃, NbB, TaB, VB, V₃B₂, W₂B₅, YB₄, ZrB_{1.2}, 炭化物のHfC, NbC, TaC, TiC, VC, ZrC, V₂C, Co₃C, MoC, Mo₂C, WC, W₂C, 窒化物のCrN, LaN, NbN, VN, YN, ZrN, Nb₂N, TaN, Ta₂Nは、それぞれ比抵抗が1mΩ・cm以下であることと、これらの結晶構造および格子定数とから、上記実施例と同様の効果が得られる。従って、集電体、端子電極、接続導体にホウ化物または炭化物または窒化物の導電性セラミックスを使用することは、電気二重層コンデンサの等価直列抵抗を低減することに非常に有効であることがわかる。

【0061】請求項19~21の発明の実施例

実施例24

活性炭粉末とフェノール樹脂粉末を重量比で60対40の割合でとり、ボールミルにて乾式混合を行った。この混合粉末を150℃、100kg/cm²で15分間金型成型し、50×70×2mm³の大きさの活性炭含有フェノール樹脂板を得た。活性炭含有フェノール樹脂板を電気炉にて窒素雰囲気中、800℃で2時間熟処理を行った。昇降温速度は1時間当たり10℃とした。得られたブロック状炭素多孔体は活性炭/ポリアセン系材料複合体であり、その比表面積は窒素吸着のBET測定により950m²/gであった。この分極性電極とカーボン製集電極との接続および封止方法を図17にて説明する。ブロック状炭素多孔体よりなる分極性電極61の上面に機械加工によりくぼみを設けた。このくぼみに導電性カーボンペースト接着剤を塗布し、別に機械加工によりくぼみを設けたカーボン製集電極兼外部端子63と接着を行い、分極性電極61と集電極兼外部端子63との電気的接続を行った。この分極性電極61であるブロック状炭素多孔体とカーボン製集電極兼外部端子63が接続されたものに、30重量%硫酸水溶液中で真空含浸を行い、分極性電極61に電解液を含浸させた。これを外部端子取り出し用に一部切り込みをあげた塩ビ製容器62の凹部に収納した。カーボン製集電極兼外部端子63と、容器62の外部端子取り出し用の切り欠き部とを塩ビ製接着剤にて封止し、外部端子63と容器62の間から電解液が漏れないようにした。外部端子は容器62の一辺の中心からずらした位置から取り出すようにしている。これら片側電極2点をガラス繊維セパレータ64とシリコンゴム製ガスケット65を隔てて相対向させ、全体をネジ止め(図示せず)により封止した。図18は、この外部端子の配置を示す本実施例による電気二重層コンデンサの正面図であり、1組の分極性電極61は、それぞれはすかいに形成されている。この一対の分極性電極の組が電気二重層コンデンサの基本素子である。この図17および図18に示した基本素子1個からなる定格1Vの電気二重層コンデンサの外寸は84×64×6、

5mm³であった。

【0062】実施例25

図19は本実施例25による電気二重層コンデンサの断面図である。実施例24と同様にして分極性電極61とカーボン製集電極兼外部端子63が導電性カーボン接着剤で接続された組2つを作製した。これを実施例24と同様にして30重量%硫酸水溶液中で真空含浸を行い、分極性電極61に電解液を含浸させた。これを塩ビ製容器62の凹部に収納した。カーボン製集電極兼外部端子63と、容器62の外部端子取り出し用の切り欠き部とを塩ビ製接着剤にて封止し、外部端子63と容器62の間から電解液が漏れないようにした。外部端子63は容器62の一辺の中心にある。これら片側電極2点をガラス繊維セパレータ64を隔てて相対向させ、一方の片側電極を180度回転させた位置でこれら2つの片側電極同士を塩ビ製接着剤にて貼り合わせるにより全体を封止した。図20は本実施例25により作製された電気二重層コンデンサの外部端子63の配置を示す正面図である。この電気二重層コンデンサの外寸は84×64×6mm³であった。実施例24、25により作製された電気二重層コンデンサの静電容量と等価直列抵抗の測定を行った。静電容量の測定は、1Vで定電圧充電を12時間行った後、10mAで定電流放電を行った。このときのコンデンサの電圧が0.6Vから0.5Vになるのに要した時間から求めた。計算式は次式となる。

【0063】

$$C = \frac{I \times \Delta t}{\Delta V} \quad \dots (1)$$

【0064】ここに、Cは静電容量(F)、Iは放電電流(A、この場合10mA)、Δtはコンデンサの電圧が0.6Vから0.5Vになるのに要した時間(秒)、ΔVは0.1Vである。また等価直列抵抗は交流1kHz、10mAの定電流を流し、その時のコンデンサの両端に発生する電圧を測定することにより測定した。測定結果を次の表8にまとめた。

【0065】

【表8】

	定格電圧 (V)	静電容量 (F)	等価直列抵抗 (Ω)
実施例24	1.0	480	0.1
実施例25	1.0	470	0.1

【0066】なお、下記のようにして製造した図21に示すような構造の電気二重層コンデンサの特性は、定格電圧5.5(V)、静電容量480(F)、等価直列抵抗0.1(Ω)であった。その製造方法は、活性炭/ポリアセン系材料複合体よりなる分極性電極61と、カー

31

ボン製集電極兼外部端子63とをそれぞれ階段状に機械加工し、導電性カーボンペーストで接続する。これら2組をセパレータを隔てて相対向させ、上部を外部端子63を取り出せるように穴を予め開けておいた上蓋容器62bと組み合わせ、接着剤等で外部端子63と上蓋容器62bとの封止を行う。この後、分極性電極61の部分を硫酸水溶液中で真空含浸を行い、分極性電極61に電解液を含浸させた。これらを容器本体62aに収納し、上蓋容器62bと接着剤で貼り合わせ、全体を封止した。この電気二重層コンデンサの外寸は $84 \times 64 \times 8$ mm³であった。

【0067】請求項22～27の発明の実施例

実施例26

フェノール系活性炭粉末とフェノール樹脂粉末の重量比が50/50になるようにはかりとり、これらの混合粉にメチルセルソルブを加えることによりフェノール系樹脂粉末を溶解し、E型粘度計で測定した粘度が3万～4万センチポアズになるようにペースト状に混合した。このペースト状混合物を325メッシュのステンレス製スクリーンを用いて、直径50mm、厚さ1mmのT1N基板上に直径40mmの円形に印刷し、オープン中、150℃で30分間熱硬化させた。次いで電気炉中、N₂雰囲気下で700℃、2時間熱処理を行った。図22を用いて本実施例による電気二重層コンデンサの製造方法を説明する。活性炭/ポリアセン系材料複合体厚膜712が形成されたT1N基板711に、直径50mmのテフロンシートから同心円に直径40mmを切りとったガスケット714をテフロン用接着剤にて貼り合わせた。これと、もう1つの活性炭/ポリアセン系材料複合体厚膜712が形成されたT1N基板711とを、30wt%硫酸水溶液中で1時間真空含浸を行い、複合体厚膜712内部に電解質溶液を含浸させた。この1対のT1N基板上の分極性電極の間に30wt%硫酸水溶液を含浸させた厚さ110μmのポリエチレン製セパレータ713を挟んで電極側が内側になるように配置し、一方のT1N基板711とテフロン製ガスケット714をテフロン用接着剤にて貼り合わせ、接着封止を行った。

【0068】得られた電気二重層コンデンサの両極の間に900mVを印加し、1時間定電圧充電を行った。この後、1mAで定電流放電させ、電圧が540mVから450mVに低下するのに要した時間から、電気二重層コンデンサの容量を求めた。また、1kHz、10mAの定電流をこの電気二重層コンデンサに流し、その時両端に現れる電圧から等価直列抵抗を求めた。本実施例により作製された電気二重層コンデンサの容量は4.7F、等価直列抵抗は0.01Ωであった。また、この素子を複数個直列に積層することにより、その積層枚数に応じた耐圧の電気二重層コンデンサを得ることができる。

【0069】実施例27

32

フェノール系活性炭粉末とフェノール樹脂粉末の重量比が50/50になるようにはかりとり、これらの混合粉にメチルセルソルブを加えることによりフェノール系樹脂粉末を溶解し、E型粘度計で測定した粘度が3万～4万センチポアズになるようにペースト状に混合した。このペースト状混合物を325メッシュのステンレス製スクリーンを用いて、図23(a)に示すように、直径50mm、厚さ0.5mmのカーボン基板721の片面上に直径40mmの円形に印刷し、オープン中、150℃で30分間熱硬化させて熱硬化膜を形成した。また、図23(b)に示すように、直径50mm、厚さ50μmのカーボンシート723の両面に図23(a)と同様にして熱硬化膜を形成した。これを電気炉中、N₂雰囲気下で700℃、2時間熱処理を行った。昇降温速度は100℃/hとした。次に図23(a)の構造の複合体厚膜722が形成されたカーボン基板721の複合体厚膜側に、直径50mmのテフロンシートから同心円に直径40mmを切りとったガスケットをテフロン用接着剤にて貼り合わせたものを2組用意した。さらに、図23(b)の構造の複合体厚膜722が形成されたカーボンシート723の片側に、上記と同様にテフロン製ガスケットを接着したもの5組用意した。これらの複合体厚膜を30wt%硫酸水溶液中で1時間真空含浸を行い、複合体厚膜内部に電解質溶液を含浸させた。

【0070】次に図24に示すように、上記で得られた図23(a)の構造のカーボン基板721上の分極性電極たる複合体厚膜722を分極性電極が内側になるように両端に配置し、その間に図23(b)の構造のカーボンシート上分極性電極と、30wt%硫酸水溶液を浸した厚さ110μmのポリエチレン製セパレータ734を交互に挟み、テフロン製ガスケット735とカーボンシート723をテフロン製接着剤にて貼り合わせた。外側のカーボン基板721側にそれぞれ金箔を密着させ、金属製クリップで挟んでリード線を取り、全体を塩ビ製の板で挟んで固定し、簡易電気二重層コンデンサとした。この簡易電気二重層コンデンサの両極の間に5.0Vを印加し、1時間定電圧充電を行った。この後、1mAで定電流放電させ、電圧が3.0Vから2.5Vに低下するのに要した時間から求めたこの簡易電気二重層コンデンサの容量は0.25Fであった。また、1kHz、10mAの定電流をこの簡易電気二重層コンデンサに流し、その時両端に現れる電圧から求めた等価直列抵抗の値は0.22Ωであった。

【0071】実施例28

図25に示すような構成で電気二重層コンデンサを作製した。用いたカーボン基板741は、 100×70 mm²、厚さ0.5mmである。これに、実施例26、27と同様のペーストと印刷法を用いて 20×20 mm²の正形状の印刷パターンが同時に6つ形成されるようにした。これを実施例26、27と同様にオープン中15

0℃で30分間熱硬化させ、次いで電気炉中、N₂雰囲気下で700℃、2時間熱処理を行うことにより、複合体厚膜742を形成した。

【0072】この後、ブチルゴムを印刷パターンとネガのパターンに切り出したものをガスケット744として、フェノール樹脂系接着剤で基板と密着させた。分極性電極となる活性炭／ポリアセン系材料複合体厚膜742に電解液となる30wt%硫酸水溶液を滴下し、基板全体を真空にして、電解液を分極性電極に含浸させた。これと同じものをもう1組用意し、電解液を含浸させたガラス繊維セパレータ743を挟んで全体を一体化させた。ブチルゴムのガスケット744同士を加硫接着させ全体を封止した。次いで、これをダイシングソーを用いて6つに切り出し、6つの電気二重層コンデンサを得た。得られた電気二重層コンデンサの断面図を図26に示す。本実施例で得られた電気二重層コンデンサの静電容量、等価直列抵抗を実施例27と同様にして測定したところ、それぞれ1.5F、0.03Ωであった。以上の実施例においては、導電性基板あるいは導電性シートの材質としてTiNまたはカーボンを用いたが、その他の導電性セラミックスあるいは金属を用いることもできる。

【0073】実施例29

フェノール系活性炭粉末とフェノール樹脂粉末の重量比が60/40になるようにはかりとり、これらの混合粉にメチルセルソルブを加えることによりフェノール系樹脂粉末を溶解し、E型粘度計で測定した粘度が3万～4万センチポアズになるようにペースト状に混合した。このペーストを用いて325メッシュのステンレス製スクリーンによりスクリーン印刷を行った。このスクリーンは一度に6個の直径16mmの円形が印刷できるようなパターンであり、印刷されたパターンを図27に示す。耐酸化性のある金属基板762としてはステンレス基板を用いた。金属基板762の形状は100×70mm²、厚さ0.3mmである。この印刷された活性炭フェノール樹脂混合物をオープン中、150℃で30分間熱硬化させ、さらに電気炉中、N₂雰囲気下で800℃で2時間熱処理を行った。昇降温速度は100℃/hとした。熱処理後の膜厚は、断面を走査型電子顕微鏡観察した結果、約30μmであった。

【0074】直径16mmに分極性電極の活性炭／ポリアセン系材料複合体厚膜761が形成された金属基板762から直径23mmと18.5mmの2種類の大きさに印刷パターンと同心円状に打ち抜いた。これら2種類の大きさに打ち抜いたものをそれぞれ周辺部で折り曲げ、円板を皿状に加工した。次に電解液となる(C₂H₅)₄NBF₄(テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート)1mol/lの濃度に溶解させたプロピレンカーボネイトを分極性電極部分に滴下し、分極性電極部分に電解液を真空含浸させた。別に電解液を含浸させ

た厚さ110μmのポリエチレン製セパレータ763を挟んで電極側が内側になるように向かい合わせた。次いで、図28にその断面を示すように、ポリプロピレン製ガスケット764を介して2種類の大きさの金属基板762のかしめ封止を行った。本実施例により得られた電気二重層コンデンサの寸法は、直径20mm、厚さ0.8mmのコイン形である。

【0075】次に得られた電気二重層コンデンサの静電容量と等価直列抵抗を測定した。電気二重層コンデンサの両極の間に2.5Vを印加し、1時間定電圧充電を行い、1mAで定電流放電させ、電圧が1.5Vから1.25Vに低下するのに要した時間から、電気二重層コンデンサの容量を求めた。また、1kHz、10mAの定電流をこの電気二重層コンデンサに流し、その時の電圧から等価直列抵抗を求めた。本実施例により作製された電気二重層コンデンサの容量は0.1F、等価直列抵抗は10Ωであった。なお、本実施例では、金属基板としてステンレス基板を用いたが、これ以外にもニッケル、銅、金等の純金属やインコネル等の合金を用いても同様な電気二重層コンデンサを製造することができる。

【0076】請求項28～30の発明の実施例 実施例30

図29は、安全装置81を設けた電気二重層コンデンサの断面図を示す。図29に示した電気二重層コンデンサは定格電圧5Vのものである。したがって電槽83内には接続治具84により、6つの基本セルが直列に接続されており、端子電極85a、85bにより外部回路と接続できるようになっている。安全装置81は、電槽83内の各基本セルにそれぞれ一つずつ取り付けられている。分極性電極82には、活性炭／炭素材料複合体を、また電槽83にはABS樹脂を用いた。安全装置81として白金の触媒を用いた触媒栓を使用し、電気二重層コンデンサを作製した。この電気二重層コンデンサを10V印加した状態で10時間、室温中に放置した。

【0077】実施例31

安全装置81として安全弁を用いたほかは、実施例30と同様にして電気二重層コンデンサを作製した。この電気二重層コンデンサを10V印加した状態で10時間、室温中に放置した。

【0078】実施例32

安全装置81として補助電極を用いたほかは、実施例30と同様にして電気二重層コンデンサを作製した。この電気二重層コンデンサを10V印加した状態で10時間、室温中に放置した。表9に、各実施例における電気二重層コンデンサの電圧印加前と印加後の電気的諸特性ならびに電圧印加後の外観検査の結果を示す。また、安全装置を取り付けていない電気二重層コンデンサを上記と同様にして放置した時の結果も併せて示す。各実施例とも外観に異常はなかったが、実施例31では電気特性の低下が見られた。実施例31の電気特性低下は、電解

質溶液の電気分解によって発生したガスが安全弁の作動により電気二重層コンデンサ外に放出されたため、電解質溶液の液量が低下した結果であると考えられる。安全装置を取り付けていない電気二重層コンデンサでは、電槽の亀裂などによる破損はなかったが、端子部分等のパッキンに異常があり、電解質溶液の液漏れが見られた。また、電気特性は静電容量、等価直列抵抗ともに低下した。原因は、実施例31と同様と思われる。この場合、パッキンが一種の安全弁としての役目をはたしているた*

*め、電槽に亀裂などは生じなかったが、今後、液漏れ等の防止のために電気二重層コンデンサの気密性がさらに向上すると予想され、それと同時に電槽の破損に対する危険性も大きくなる。以上より、各実施例とも過電圧による電槽やパッキン等の破損等は見られず、高い信頼性の得られることがわかる。

【0079】

【表9】

		実施例			安全装置
		なし			
		30	31	32	
電圧印加前	静電容量 (F)	450.2	456.4	448.9	461.1
	等価直列抵抗 (Ω)	0.25	0.31	0.27	0.25
電圧印加後	静電容量 (F)	430.1	362.8	452.3	350.5
	等価直列抵抗 (Ω)	0.31	0.63	0.30	0.58
	外観 ^{*)}	○	○	○	△

*) ○ 外観 異常なし

△ パッキン等の破損により電槽の気密性に問題あり

× 電槽に亀裂等の破損あり

【0080】請求項31の発明の実施例

実施例33

図31は、本発明による定格電圧2Vの鉛蓄電池・電気二重層コンデンサ複合部品の一例の横断面図である。電槽99内は隔壁により3つのブロックに分割されており、鉛蓄電池のセル910aが1つと電気二重層コンデンサのセル910bが2つよりなる。セル910aとセル910b間はふたの内部に封止された接続導体95により電氣的に並列に接続され、接続導体95は98a、98bの端子に接続している。鉛蓄電池の陽極板91、陰極板92、セパレータ93、ガラスマット94、セル間接続導体96はペースト式の自動車用鉛蓄電池のものを使用した。また、電気二重層コンデンサの分極性電極97には、活性炭／ポリアセン系複合材料を使用した。活性炭／ポリアセン系複合材料は、活性炭とフェノール系樹脂を重量比で6：4の割合に乾式混合し、この混合物を熱プレスにより成形した後、800℃で熱処理する

ことにより得た。電槽99はABS樹脂を用いた。

【0081】実施例34

図32は定格電圧2Vの鉛蓄電池・電気二重層コンデンサ複合部品の別の一例の横断面図である。実施例33と比較して、電槽99内の隔壁による分割形態が違っただけでその他は同じである。表10に各実施例と、従来例である定格電圧2Vの鉛蓄電池および電気二重層コンデンサの評価結果を示す。評価項目は、初期特性として容量、等価直列抵抗を測定した。また寿命試験としては、1時間率電流による放電と完全充電を繰り返し、定格容量が80%まで低下する充放電サイクルのサイクル数を測定した。表10から明らかなように、各実施例は初期特性においては従来例に比べて問題なく、寿命試験では従来の鉛蓄電池の寿命をはるかに上回っていることがわかる。

【0082】

【表10】

	容量 (Ah)	等価直列抵抗 (Ω)	サイクル 寿命 (回)
実施例33	29.1	0.21	854
実施例34	28.3	0.25	901
鉛蓄電池	26.2	0.43	128
電気二重層コンデンサ	0.7	0.11	10000回以上

【0083】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、単位体積当たりの容量が大きく等価直列抵抗を低減することのできる電気二重層コンデンサの電極材料が得られる。また、本発明によれば分極性電極として活性炭／ポリアセン系複合材料を使用し、電解液を含浸させた一對の分極性電極をセパレータを介して相対させた構造にすることで、小型・低価格で等価直列抵抗の小さな電気二重層コンデンサを得ることができる。また、集電極材料として、導電性があり、かつ液体透過性のない緻密なカーボン材料またはカーボン含有ゴムまたはカーボン含有プラスチックを用いることにより、等価直列抵抗を低減することができ、製造工程を簡略化できる電気二重層コンデンサが得られる。また、射出成型を使うことにより製造工程が簡略化でき、液漏れの可能性が低減された電気二重層コンデンサが得られる。また、集電体または端子電極または接続導体の少なくとも一つに、機械的強度が高く、耐薬品性に優れ、安価なホウ化物または炭化物または窒化物の導電性セラミックスを使用することにより、等価直列抵抗が小さく、耐衝撃性、量産性に優れた電気二重層コンデンサを得ることができる。また、特定の収納容器を用いることにより、より薄型で、しかも部品の種類の少ない電気二重層コンデンサとすることができ、製造コストが低減化される。さらに外部端子の位置をずらすことにより外部との接続が容易になるという効果を有する。さらに、本発明によれば、活性炭／ポリアセン系材料複合体厚膜を分極性電極に用いることで、集電極と一体化した等価直列抵抗の低い、小型、薄型の電気二重層コンデンサが提供され、また電子部品として量産可能な製造方法を提供することができる。また、本発明の電気二重層コンデンサは、触媒栓、安全弁または補助電極の安全装置を電槽に取り付けることで、信頼性の高い電気二重層コンデンサとすることができる。また、本発明によれば、鉛蓄電池と電気二重層コンデンサとを同一電槽内に封入し、電気的に並列に接続することで、鉛蓄電池を長寿命化できる効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電気二重層コンデンサの基本素子の一例の断面図である。

【図2】図1の基本素子を用いた動作電圧5Vの電気二重層コンデンサの断面図である。

【図3】本発明の電気二重層コンデンサの基本素子の一例の断面図である。

【図4】図3の基本素子を用いた動作電圧5Vの電気二重層コンデンサの断面図である。

【図5】本発明の電気二重層コンデンサの基本素子の一例の断面図である。

【図6】図5の基本素子を用いた動作電圧5Vの電気二重層コンデンサの断面図である。

【図7】本発明による電気二重層コンデンサの一例の分極性電極と集電極材料の接続部の断面図である。

【図8】本発明による電気二重層コンデンサの一例の断面図である。

【図9】本発明による電気二重層コンデンサの一例の分極性電極と集電極材料の接続部の断面図である。

【図10】本発明による電気二重層コンデンサの一例の断面図である。

10 【図11】本発明による電気二重層コンデンサの一例の断面図である。

【図12】本発明による電気二重層コンデンサの一例の縦断面図である。

【図13】本発明による電気二重層コンデンサの一例の縦断面図である。

【図14】本発明による電気二重層コンデンサの別の一例の横断面図である。

【図15】本発明による電気二重層コンデンサの一例の断面図である。

20 【図16】本発明による電気二重層コンデンサの一例の断面図である。

【図17】本発明による電気二重層コンデンサの一例の断面図である。

【図18】本発明による電気二重層コイデンサの一例の正面図である。

【図19】本発明による電気二重層コンデンサの一例の断面図である。

【図20】本発明による電気二重層コンデンサの一例の正面図である。

30 【図21】通常の電気二重層コンデンサの断面図である。

【図22】本発明の一実施例の断面図である。

【図23】本発明の別の実施例の構成部材の断面図である。

【図24】図23の部材を用いた簡易電気二重層コンデンサの一例の断面図である。

【図25】本発明による電気二重層コンデンサの製造方法の一例の説明図である。

【図26】本発明の一実施例の断面図である。

40 【図27】本発明による電気二重層コンデンサの製造方法の一例の説明図である。

【図28】本発明の一実施例の部分断面図である。

【図29】本発明の一実施例による電気二重層コンデンサの断面図である。

【図30】安全装置のない電気二重層コンデンサの断面図である。

【図31】本発明の一実施例の横断面図である。

【図32】本発明の一実施例の横断面図である。

【図33】鉛蓄電池を上面より見た部分断面図である。

50 【図34】電気二重層コンデンサを上面より見た部分断

面図である。

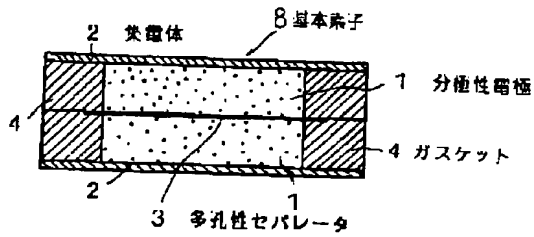
【符号の説明】

1, 11, 21 分極性電極
2, 12, 22 集電体
a, 22b 集電体
3, 13, 23 多孔性セパレータ
4, 14, 24 ガasket

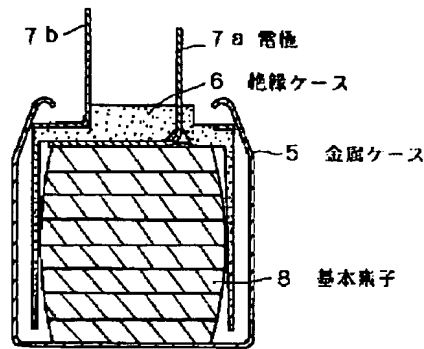
5, 15, 25, 26 金属ケース 6, 16 絶縁ケース

7a, 7b, 17a, 17b, 29a, 29b 電極
8, 18, 27 基本素子
28 接続カップ

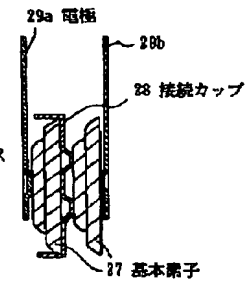
【図1】



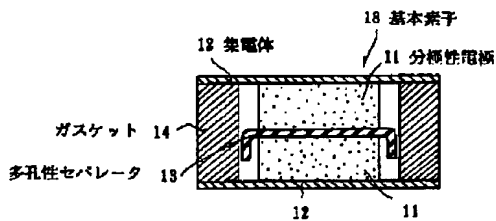
【図2】



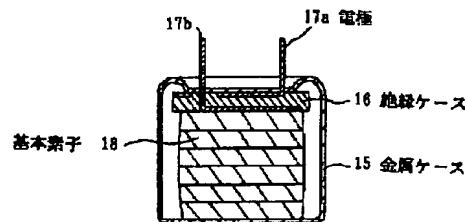
【図6】



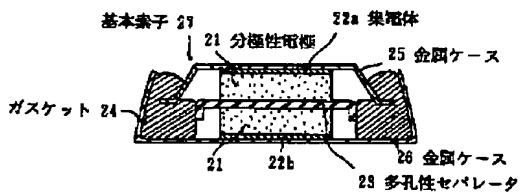
【図3】



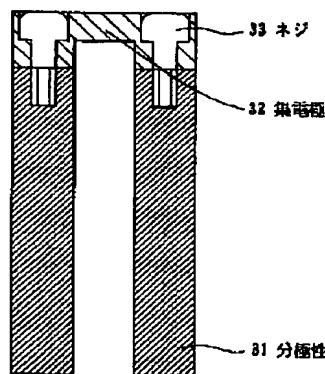
【図4】



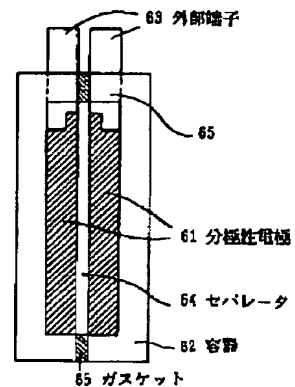
【図5】



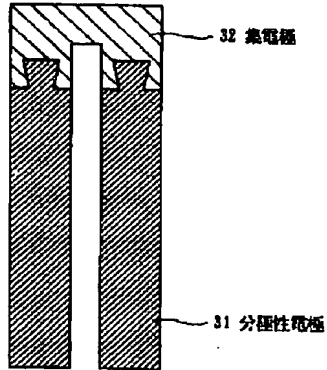
【図7】



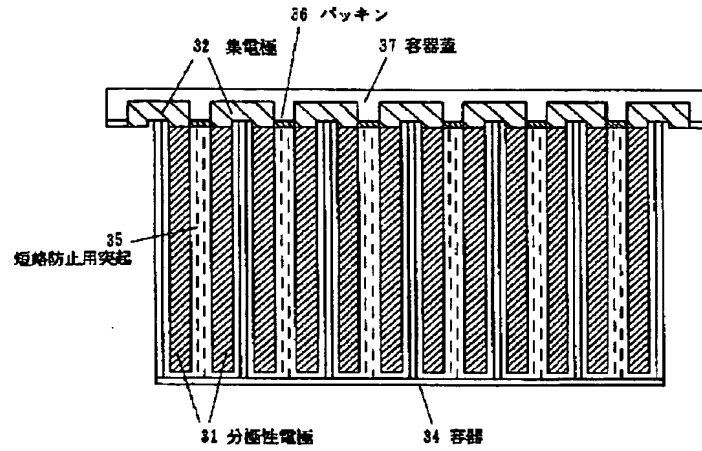
【図17】



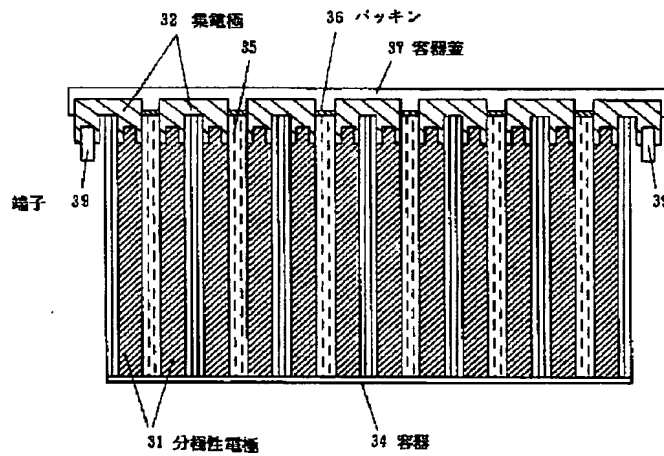
【図9】



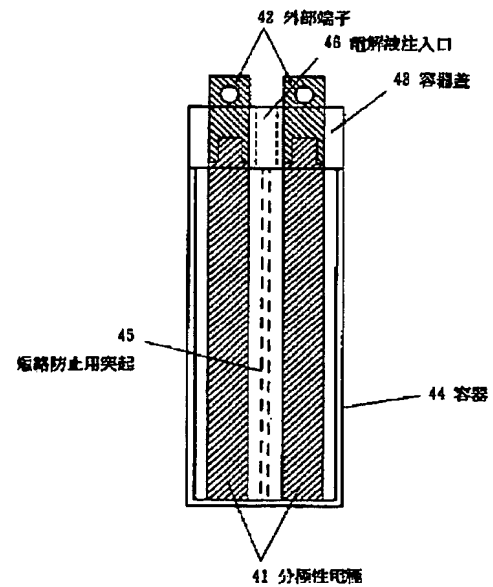
【図8】



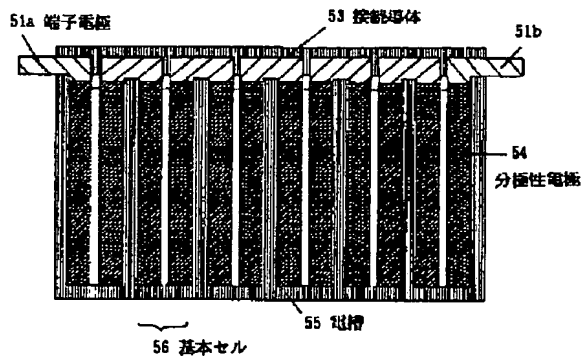
【図10】



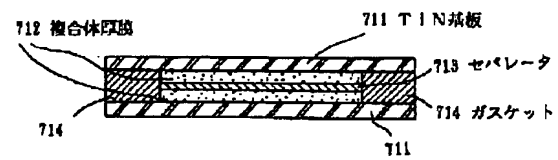
【図12】



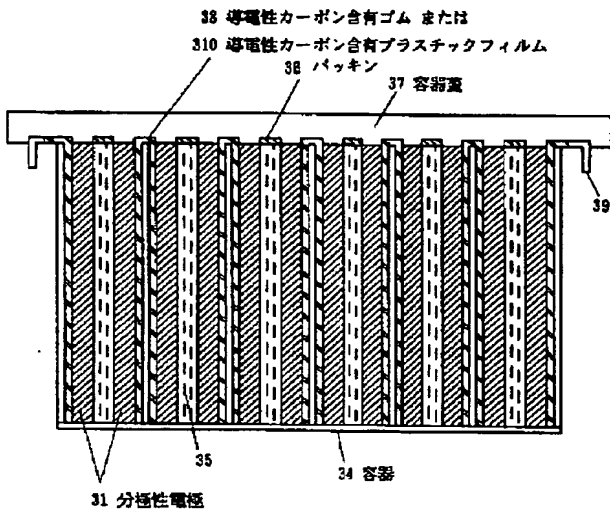
【図15】



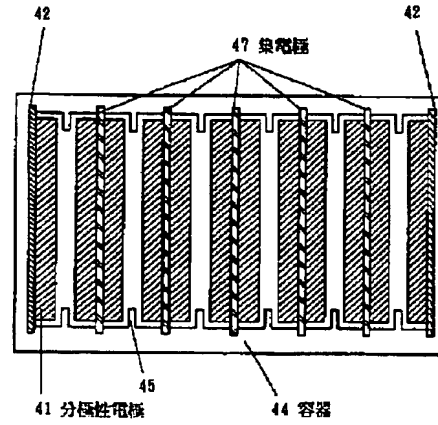
【図22】



【図11】

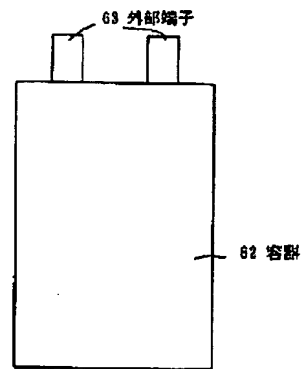
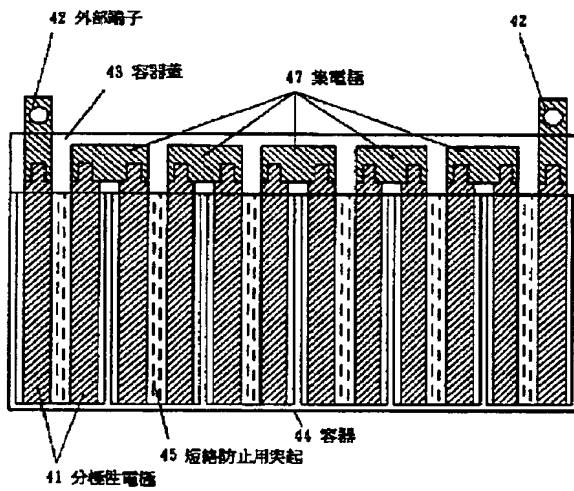


【図14】



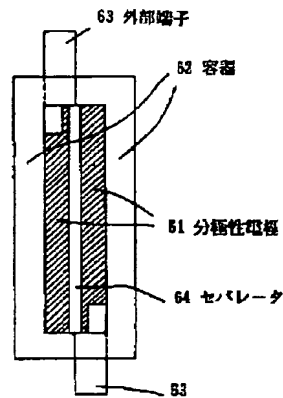
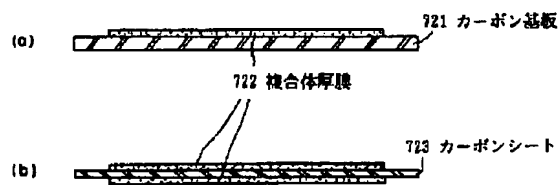
【図18】

【図13】

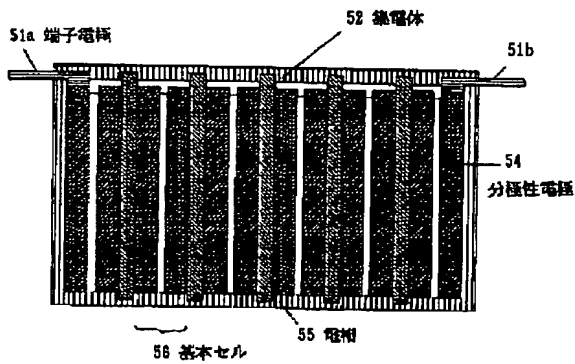


【図19】

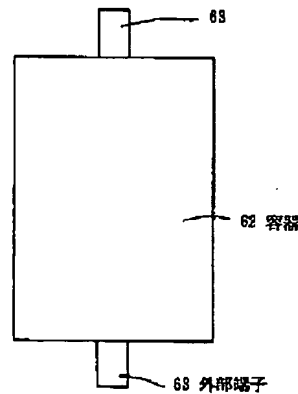
【図23】



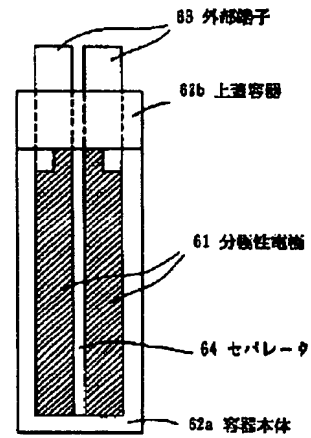
【図16】



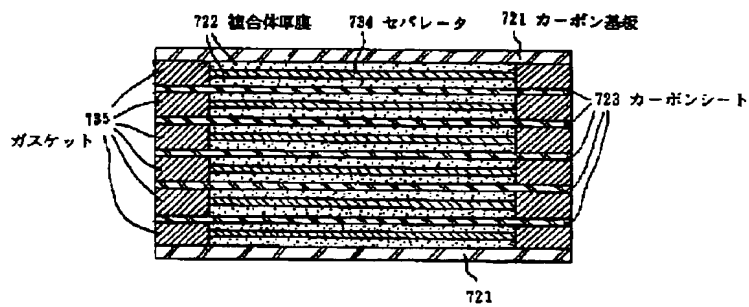
【図20】



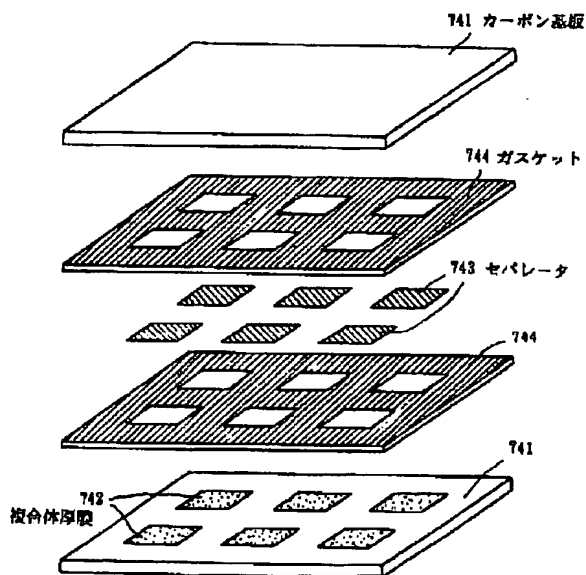
【図21】



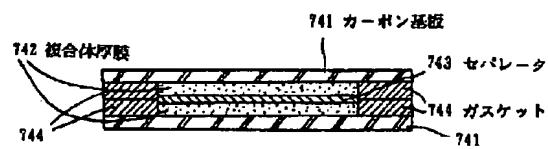
【図24】



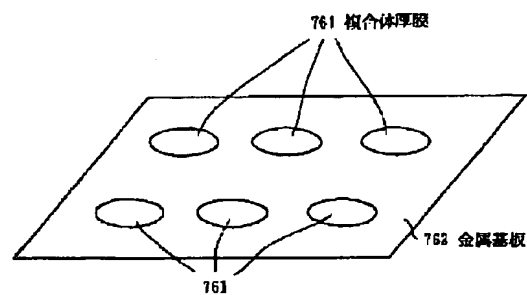
【図25】



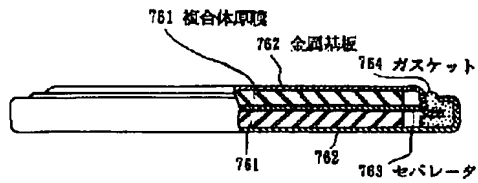
【図26】



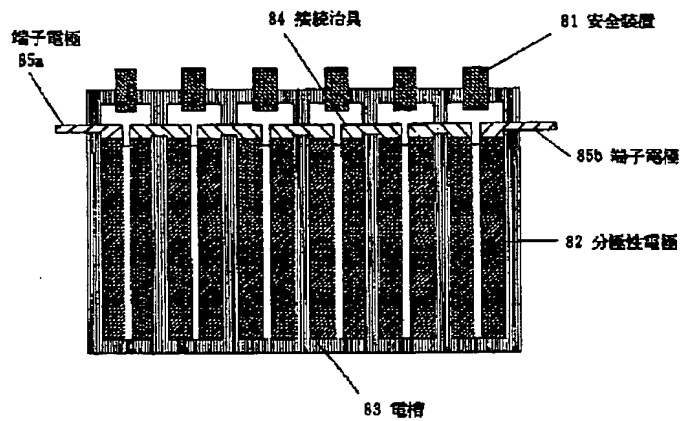
【図27】



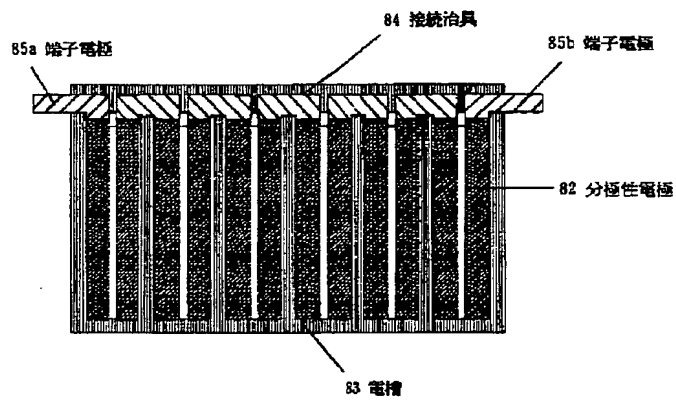
【図28】



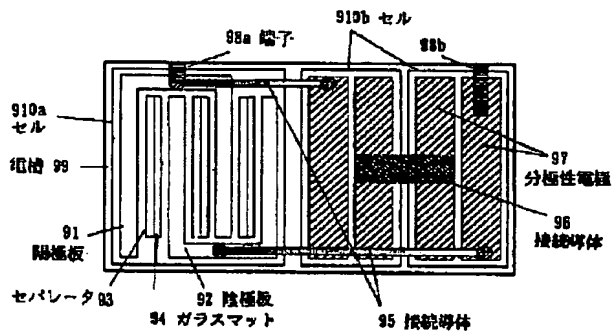
【図29】



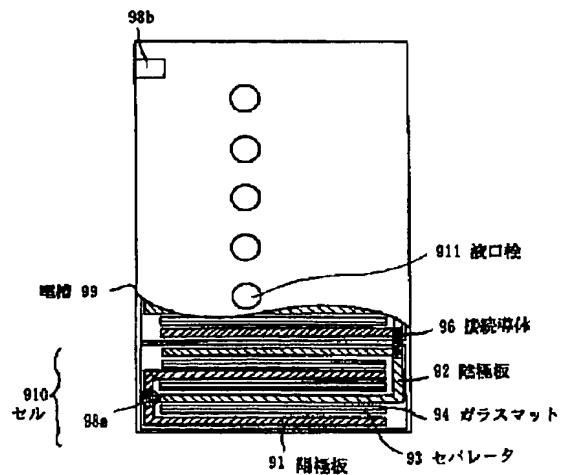
【図30】



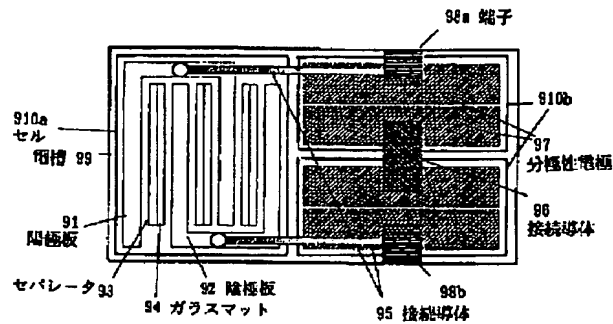
【図31】



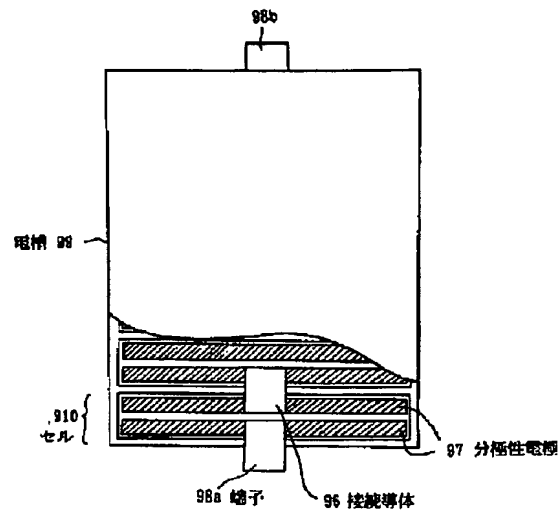
【図33】



【図32】



【図34】



フロントページの続き

(31) 優先権主張番号 特願平2-249961
 (32) 優先日 平2(1990)9月21日
 (33) 優先権主張国 日本(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願平2-249962
 (32) 優先日 平2(1990)9月21日
 (33) 優先権主張国 日本(JP)
 (31) 優先権主張番号 実願平2-98522
 (32) 優先日 平2(1990)9月21日
 (33) 優先権主張国 日本(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願平2-249970
 (32) 優先日 平2(1990)9月21日
 (33) 優先権主張国 日本(JP)

(31) 優先権主張番号 特願平2-249971
 (32) 優先日 平2(1990)9月21日
 (33) 優先権主張国 日本(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願平2-266498
 (32) 優先日 平2(1990)10月5日
 (33) 優先権主張国 日本(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願平2-266499
 (32) 優先日 平2(1990)10月5日
 (33) 優先権主張国 日本(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願平3-23832
 (32) 優先日 平3(1991)1月25日
 (33) 優先権主張国 日本(JP)

(72) 発明者 越智 篤

東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株式会社内